

Konstruktion und Erprobung einer
Apparatur zur absorptionsspektrometrischen Untersuchung
impulsradiolytischer Vorgänge nach Bestrahlung
am 65 MeV - Elektronenlinearbeschleuniger
des Strahlenzentrums Gießen

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Justus Liebig - Universität Gießen

vorgelegt von
Klaus - Ulrich Willamowski
aus
Klaussen
Gießen 1969

Konstruktion und Erprobung einer
Apparatur zur absorptionspektrometrischen Untersuchung
impulsradiolytischer Vorgänge nach Bestrahlung
am 65 MeV-Elektronenlinearbeschleuniger
des Strahlencentrums Gießen

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Justus Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von
Klaus - Ulrich Willamowski
aus
Klaussen

Gießen 1969



D 26

D e k a n : Professor Dr. D. Bückmann

1. Berichterstatter : Prof. Dr. A. Schraub
2. Berichterstatter : Prof. Dr. A. Scharmann

Tag der mündlichen Prüfung: 10. VII. 1969

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
I. Einführung (Strahlung und Materie)	6
II. Grundlagen der Strahlenchemie	9
A. Wechselwirkung zwischen ionisierender Strahlung und Materie	9
1. Physikalisches Stadium	9
2. Physikalisch-chemisches Stadium	10
3. Chemisches Stadium	10
B. Aufgaben der Strahlenchemie	11
C. Beispiele für den Einfluß bestimmter System- konstanten	12
III. Untersuchungsmethoden der Strahlenchemie	15
A. Erzeugung strahlenchemischer Reaktionen	15
B. Nachweismethoden in der Strahlenchemie unter be- sonderer Berücksichtigung der für Impulsradiolyse geeigneten Verfahren	16
1. Normale chemisch-analytische Verfahren	16
2. Scavenger-Methoden	16
3. Polarografie mit der Quecksilberelektrode	17
4. Elektronenspinresonanzmessungen	17
5. Leitfähigkeitsuntersuchungen	18
6. Absorptionsspektrometrie und Absorptionsspektro- grafie im optischen Spektralbereich	18
7. Fluoreszenzmessungen	20
IV. Die Impulsradiolyseapparatur	21
A. Verschiedene Verfahren	21
B. Die Apparatur von KEENE zur Absorptionsspektro- metrie	22
C. Anpassung der KEENEschen Grundkonzeption an den Linearbeschleuniger des Strahlenzentrums Gießen	25

	<u>Seite</u>
D. Beschreibung der Impulsradiolyseapparatur des Institutes für Biophysik im Strahlencentrum	26
1. Linearbeschleuniger	26
2. Bestrahlungsort	27
3. Impulsstrommessung und Dosisreduktion	31
4. Impulsradiolysezellen	39
5. Analysenlampen	41
6. Lichtführung	42
7. Monochromatorenwagen	49
8. Monochromatoren	49
9. Fotodetektoren	53
Rauscheinflüsse auf die Fotodetektoren	57
a) Schroteffekt	57
b) Thermisches Rauschen der Fotokatode und der Dynoden	57
c) Thermisches Rauschen der Widerstände	58
10. Übertragung des Absorptionssignals vom Fotodetektor auf den Oszillografen	60
11. Oszillografen	61
12. Bedienung der gesamten Impulsradiolyseanlage	62
13. Destillationsanlage zur Gewinnung extrem reinen Wassers	63
14. Begasung der untersuchten Flüssigkeit, Vorrats- gefäße, Flüssigkeitswechsel in der Zelle	65
15. Temperaturregelung	67
V. Test der Impulsradiolyseapparatur und Versuche	69
A. Test des Frequenzverhaltens	69
1. Zeitkonstanten der Bauteile	69
2. Frequenzverhalten der Verstärker und des Über- tragungskabels	69
3. Test von Verstärker und Fotodetektor	72
B. Rauschsignalgröße	74
C. Meßgenauigkeit bei Langzeituntersuchungen	75

	<u>Seite</u>
D. Untersuchungen am Eisensulfatdosimetersystem	77
1. Das untersuchte System	77
2. Versuche mit Elektronenpulsen	78
3. Einzelimpulsradiolyseversuche	80
E. Untersuchungen an KCNS-Lösungen	83
1. Das untersuchte System	83
2. Impulsradiolyseversuche	84
3. Das Absorptionsspektrum des Zwischenprodukts	84
4. Ermittlung von "Aktivierungsenergien"	87
F. Nachweis des hydratisierten Elektrons	93
1. Primäre Bestrahlungsprodukte in Wasser	93
2. Absorptionsmessung des hydratisierten Elektrons	94
VI. Zusammenfassung	97
Schrifttumsverzeichnis	100
Abbildungsverzeichnis	102

I. Einführung (Strahlung und Materie)

Seit ihrer Entdeckung gewann die ionisierende Strahlung zunehmend an Bedeutung. Sie diente nicht nur dem Forscher als Hilfsmittel zur Gewinnung neuer Erkenntnisse; über die Medizin, die Industrie und den Handel kamen Menschen aller Berufs- und Bildungsschichten mit ihr in Berührung. Das Interesse an den für diese Art Strahlen spezifischen Phänomenen beruhte so auf sehr verschiedenen Fragestellungen. Ein Bild vom Wesen der ionisierenden Strahlung kann aber nur über die vollständige Kenntnis ihrer Wechselwirkung mit Materie gewonnen werden.

Soll die Wechselwirkung von Strahlung und Materie beschrieben werden, so bieten sich zwei Betrachtungsweisen an. Einerseits kann der Weg des Quants oder der Partikel der ionisierenden Strahlung verfolgt werden und dabei der Energieverlust der Strahlung, der in jedem Punkt durch die elementaren Wechselwirkungsakte eintritt, registriert werden. Aus einer solchen Betrachtung ergibt sich dann, wie im Mittel die Energie der Strahlung abgegeben wird, welche primären physikalischen Prozesse wie Absorption, Streuung, Anregung, Ionisierung und Kernprozesse ablaufen und welche Wahrscheinlichkeit für die eine und die andere Art der Wechselwirkung in Abhängigkeit von Parametern des Stoffes, der Strahlung und der Zustandsfunktion des bestrahlten Systems besteht.

Auf die primär ablaufenden Prozesse beim Durchtritt von Strahlung durch Materie folgen weitere, die schließlich zu einem neuen Gleichgewicht des Systems führen. Bei vielen Untersuchungen interessieren nun nicht die primären Wechselwirkungen von Strahlung und Materie, sondern - und das bedingt eine andere Betrachtungsweise - nur die Art der folgenden Energie- bzw. Ladungsweitergabe oder das Schicksal der entstandenen Primärprodukte (Atom- oder Molekülbruchstücke) oder sogar nur der sich nach der Bestrahlung in dem bestrahlten System einstellende neue Gleichgewichtszustand. Das trifft besonders auf biologische und chemische Versuche zu, aber auch auf viele Versuche technischer Art. Testreaktionen in der Biologie wären beispielsweise Absterben oder Entstehen von Mutationen. In der Chemie würde etwa Polymerisierung oder der analytische Nachweis von Radiolyseprodukten interessieren, physikalisch-tech-

nisch könnte zum Beispiel die Änderung von Farbe, Haltbarkeit und anderen makroskopischen Materialeigenschaften untersucht werden.

Für solche Untersuchungen liegt es nahe, sich weniger mit den primären Wechselwirkungsakten zwischen der Strahlung und der Materie zu beschäftigen, sondern mehr die Energieumwandlungen danach und deren verschiedenartige Manifestation zu betrachten. Trotzdem sollte aber in jedem Fall die vollständige Folge der ablaufenden Prozesse, beginnend mit dem primären Wechselwirkungsakt und endend bei den untersuchten Phänomenen, bei Planung und Auswertung von Versuchen erfaßt werden, um folgenschwere Fehlinterpretationen eigener Messungen zu vermeiden bzw. aus unerwarteten Versuchsergebnissen neue Erkenntnisse gewinnen zu können.

Zur Demonstration mögen zwei Beispiele aus der Geschichte der Strahlenchemie dienen:

O. RISSE (1) und H. FRICKE (2), die mit der Vorstellung eines nach Bestrahlung "aktivierten" Wassermoleküls arbeiteten, das reaktionsfähiger als ein normales Wassermolekül, aber stabil genug sein sollte, um im Wasser zu diffundieren, fanden bei der Bestrahlung von Wasser keine Zersetzungsprodukte, während P. GUNTHER (3) später entdeckte, daß Wasserstoff entwickelt wurde. Der Widerspruch der Meßergebnisse war nur scheinbar, wie A. O. ALLEN (4) beweisen konnte. Die Erklärung ergab sich für ihn völlig selbstverständlich, wenn er die möglichen Reaktionen der ersten radikalischen und molekularen Bestrahlungsprodukte des Wassers ($H^\bullet$, $OH^\bullet$, H_2 , H_2O_2) betrachtete. Bei der Versuchsanordnung von Fricke und Risse befand sich Wasser in einem abgeschlossenen Behälter, den es vollständig ausfüllte. Das Gas H_2 konnte also mit den übrigen Bestrahlungsprodukten rekombinieren. Gunther dagegen hatte ein Gefäß verwendet, in dem über dem Wasser genügend Raum blieb, um das entweichende Gas H_2 aufzunehmen, es somit weiteren Reaktionen im Wasser zu entziehen.

BARR (5) und BAXENDALE (6) entdeckten Ende der fünfziger Jahre chemische Systeme in Wasser, deren Reaktionen nach Bestrahlung sie nicht mehr erklären konnten, wenn sie nur das $H^\bullet$ -Radikal als einziges reduzierendes Zwischenprodukt voraussetzten. Sie

postulierten deshalb ein weiteres reduzierendes Zwischenprodukt. Zusammen mit theoretischen Arbeiten von MAGGEE (7), PLATZMANN (8), WEISS (9) und STEIN (10) führten ihre Messungen zu der Voraussage der Existenz des hydratisierten Elektrons (e_{aq}^-) und einiger seiner Eigenschaften wie der Größe der Hydratationsenergie ($\leq 2\text{eV}$), der Absorption im roten Teil des sichtbaren Lichtes, einfach negativer Elementarladung und Beweglichkeit.

KEENE (11), HART (12) und BOAG (13) gelang es erstmals experimentell das Spektrum des hydratisierten Elektrons zu bestimmen, K. SCHMIDT (14) konnte die Leitfähigkeit des hydratisierten Elektrons messen und Arbeitsgruppen um CZAPSKI, DAINTON und MATHESON (15), (16), (17), (18) dessen einfach negative Ladung nachweisen. Diese experimentellen Resultate wurden durch die Entwicklung der Impulsradiolyse ermöglicht, die eine Untersuchung der Reaktionen gestattet, die sehr kurzzeitig nach der Bestrahlung zwischen den primär gebildeten Zwischenprodukten ablaufen. Die Impulsradiolyse gestattet in vielen Fällen die direkte Erklärung solcher Bestrahlungseffekte in Biologie, Chemie und Biochemie, die auf Reaktionen kurzlebiger Zwischenprodukte zurückzuführen sind.

Überraschenderweise wurde erst in allerjüngster Zeit (19), (20), (21) klar herausgestellt, daß die hydratisierten und die solvatisierten Elektronen mit den von KRAUS und EVERS 1907 postulierten und schon 1864 von WEYL präparativ hergestellten "ammoniated" Elektronen weitgehend gleiche Eigenschaften haben.

Die oben geschilderten Beispiele sollten zeigen, wie auf dem Gebiet der Strahlenchemie, welche doch nur den Teil der Wechselwirkungen von Strahlung und Materie erforscht, der zur Schlußphase der spezifischen Strahlenreaktionen gehört, noch in jüngster Zeit Entdeckungen von großer Tragweite gemacht werden konnten, obwohl ein allgemein vollständiges und richtiges Bild vom Gesamtvorgang der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie bestand.

Nachfolgend sollen die Grundlagen der Strahlenchemie näher erläutert werden. Daraus ergibt sich das Aufgabengebiet, das der Strahlenchemie und ihrem Zweig Impulsradiolyse bei der Erforschung der einer Bestrahlung folgenden Reaktionen zufällt.

II. Grundlagen der Strahlenchemie

A. Wechselwirkung zwischen ionisierender Strahlung und Materie

Die Wechselwirkung zwischen ionisierender Strahlung und Materie erfolgt in mehreren zeitlich aufeinander folgenden und hauptsächlich verknüpften Prozessen mit unterschiedlichem Wirkungsmechanismus. Zur Übersicht lassen sich nach der Art der ablaufenden Vorgänge mehrere Stadien unterscheiden.

1. Physikalisches Stadium

Primär laufen physikalische Prozesse ab. Sie sind 10^{-18} s bis 10^{-13} s nach Beginn der Wechselwirkung beendet und bewirken die Energieübertragung von den Quanten bzw. Partikeln der Strahlung auf die getroffene Materie. Bei Partikelstrahlung (e^- , e^+ , He^{++} , n, d, t, p, Kernen...) kommen dabei hauptsächlich folgende Vorgänge in Betracht:

- a Kernreaktionen und Kernzerfall, Gammastrahlung
- b Bildung von "hot atoms", d. h. von Atomen, die eine hohe Überschußenergie besitzen, und von Ionen, denen viele Elektronen, auch aus den inneren Schalen, fehlen
- c Erzeugung von Deltastrahlen
- d Ablösung eines Elektrons aus dem Atom bzw. Molekül (Ionisierung, Sekundärelektronen geringer Reichweite)
- e Entstehung angeregter Atome und Moleküle.

Bei Quanten wie Gammaquanten, Röntgenquanten und gegebenenfalls auch Lichtquanten wird die Energieübertragung primär bewirkt durch:

- a Kernreaktion und Kernzerfall
- b Paarbildung
- c Comptoneffekt
- d Fotoeffekt
- e Anregung von Atomen und Molekülen (auch im IR).

Nach Ablauf der primären physikalischen Prozesse befinden sich in dem bestrahlten Material energisch instabile

1. elektronisch angeregte Atome und Ionen mit und ohne kinetische Energie,
2. schwingungs- und rotationsangeregte Moleküle,
3. "hot atoms" und
4. (in Festkörpern) Excitonen.

2. Physikalisch-chemisches Stadium

In diesem Stadium kommen die angeregten instabilen Teilchen, die nach dem physikalischen Stadium existieren, mit ihrer Umgebung in thermisches Gleichgewicht (z. B. bei wässrigen Lösungen nach ca. 10^{-11} s). Danach sind in dem bestrahlten Material vorhanden:

- a stabile Atome und Moleküle, die nicht mit der Strahlung in Wechselwirkung traten,
- b stabile Atome und Moleküle, die aufgrund vorangegangener Wechselwirkungen mit der Strahlung veränderte Eigenschaften besitzen, z. B. Isotope, neue Komplexe,
- c chemisch instabile Teilchen und Komplexe, z. B. Radikale, Radikationen, hydratisierte Elektronen.

3. Chemisches Stadium

Im chemischen Stadium erfolgen Diffusion und normale chemische Reaktionen der chemisch instabilen Gruppen. Das chemische Stadium beginnt nach etwa 10^{-8} s bei Zimmertemperatur in Wasser und leitet, falls das bestrahlte Material biologischer Natur ist, in das biochemische und das biologische Stadium über.

B. Aufgaben der Strahlenchemie

Die Strahlenchemie befaßt sich vorwiegend mit der Klärung der Vorgänge in den Stadien 2 und 3 nach obiger Einteilung und mit der Messung von Gleichgewichtswerten und chemischen Reaktionsprodukten, die sich nach Ablauf der chemischen Reaktionen ergeben. Ihr Ziel ist es unter anderem festzustellen,

- a welche Zwischenprodukte gebildet werden und welche zerfallen,
- b welche signifikanten Eigenschaften - diese bestimmen das Reaktionsvermögen - die einzelnen Zwischenprodukte besitzen,
- c wie viele Zwischenprodukte jeweils gebildet werden bzw. zerfallen, und wie schnell sie mit den verschiedenen Partnern reagieren, und
- d welche besonderen Gesetzmäßigkeiten für die verschiedenen Strahlenarten und die verschiedenen Materialien gelten.

Voraussetzung für das vollständige Verständnis strahlenchemischer Reaktionen ist eine klare Vorstellung von den phänomenologischen Vorgängen, eine mathematische Formulierung der geltenden Gesetze und die Kenntnis bestimmter Stoff- und Reaktionsdaten.

Insbesondere müssen für das untersuchte System bekannt sein:

1. der Zustand (Zustandsfunktionen) vor der Bestrahlung,
2. die physikalischen Konstanten des bestrahlten Materials (Dichte, Viskosität, spezifische Wärme, Dielektrizitätskonstante, elektrische Leitfähigkeit, Diffusionskoeffizienten, ...),
3. die möglichen Ionisierungs- und Aregungsstufen,
4. die Ladungs- und Energieleitungsstufen,
5. die chemischen Konstanten und
6. die LET (linear energy transfer) - Werte der verwendeten Strahlenart.

Unter Berücksichtigung der Diffusionsgesetze und der Diffusions- bzw. Reaktionskinetik kann dann eine Aufstellung der möglichen

Reaktionsgleichungen erfolgen. Im allgemeinen Fall wird die Verknüpfung dieser Reaktionsgleichungen untereinander und die Ausrechnung der Reaktionskonstanten und Reaktionsgeschwindigkeiten und der Aktivierungsenergien mit einem digitalen Rechenautomaten geschehen müssen. In den meisten speziellen Fällen wird es aber durch Anwendung chemischer Kunstgriffe möglich sein, einen etwas geänderten Reaktionsverlauf und somit ein einfacheres Reaktionsschema zu erhalten und danach auf herkömmliche Weise z. B. Reaktionskonstanten und Aktivierungsenergien zu bestimmen.

C. Beispiele für den Einfluß bestimmter Systemkonstanten

Ohne auf die unter 1. bis 6. aufgezählten Parameter einzeln einzugehen, soll an wenigen Beispielen deren Einfluß auf das Versuchsergebnis demonstriert werden (Abbildungen 1, 2, 3).

Wie später noch ausführlich gezeigt wird, erfolgt die Ermittlung der Konzentration der Folgeprodukte strahlenchemischer Reaktionen bei Impulsradiolyse-Untersuchungen sehr oft über Absorptionsmessungen im optischen Spektralbereich. Eine Änderung der Zusammensetzung des Ausgangssystems - etwa eine Substitution - bedingt oft eine Verschiebung des Absorptionsspektrums. Abbildung 1 zeigt, wie sich das Absorptionsspektrum des hydratisierten Elektrons, aufgenommen bei 77°K, ändert, wenn Wasserstoff durch Deuterium und Methyl substituiert wird (22).

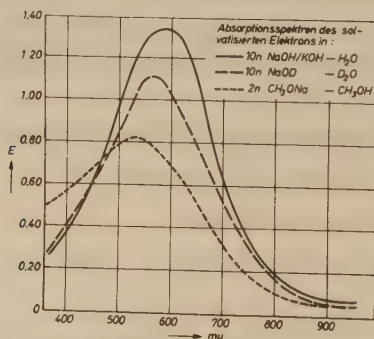


Abbildung 1 Einfluß einer Substitution von H durch D und CH_3 auf das Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons (22)

Ebenso kann auch eine Änderung der Dielektrizitätskonstanten des bestrahlten Mediums sich in der Form des Absorptionsspektrums ausdrücken, wie die Abbildung 2a zeigt.

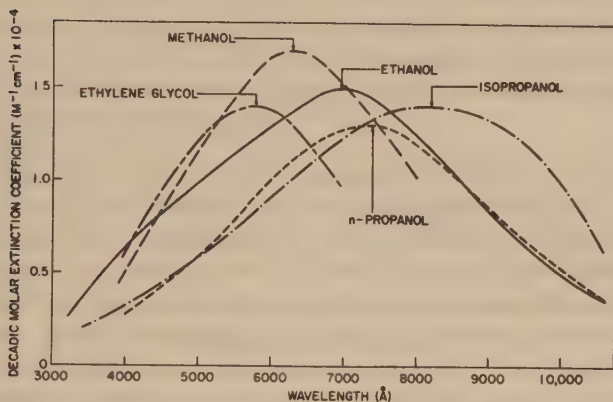


Abbildung 2a Form der Absorptionsspektren des solvatisierten Elektrons in verschiedenen Alkoholen (23)

Absorptionsspektrum und Lebensdauer der solvatisierten Elektronen in verschiedenen Alkoholen können mit der Dielektrizitätskonstante der Alkohole in einen funktionalen Zusammenhang gebracht werden. Das ist aus Abbildung 2b zu entnehmen.

G-Wert-Messungen (G-Wert = Zahl der entstandenen Moleküle des Endproduktes je 100 eV absorbierten Energie) in Abhängigkeit von der Konzentration eines Stoffes gestatten oft Schlüsse auf die ablaufenden Reaktionen. In Abbildung 3 ist dies für die G-Werte $G(H_2)$, $G(H_2O_2)$ und $G(HCl)$ in Abhängigkeit von der Konzentration der bestrahlten Monochloressigsäure gezeigt. Diese Abbildung entstammt einer Arbeit von HAYON (25) und diente ihm als indirekter Beweis für die Existenz des hydratisierten Elektrons. $G(H_2)$ sinkt hier nämlich mit ansteigender Monochloressigsäurekonzentration infolge von "competition" von H^+ und $ClCH_2COOH$ für das hydratisierte Elektron.

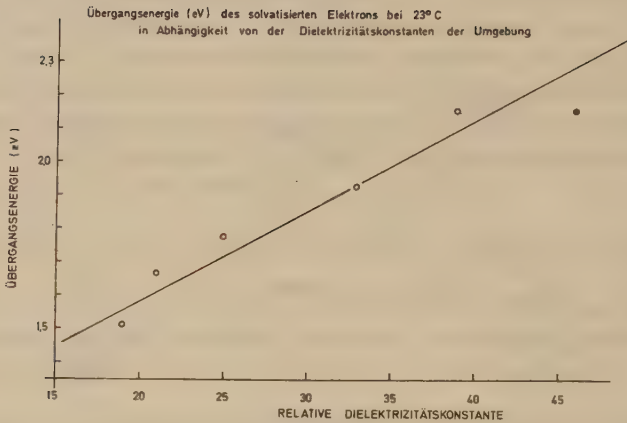


Abbildung 2b Abhängigkeit der optischen Übergangsenergie des solvatisierten Elektrons von der Dielektrizitätskonstanten des Alkohols (23)

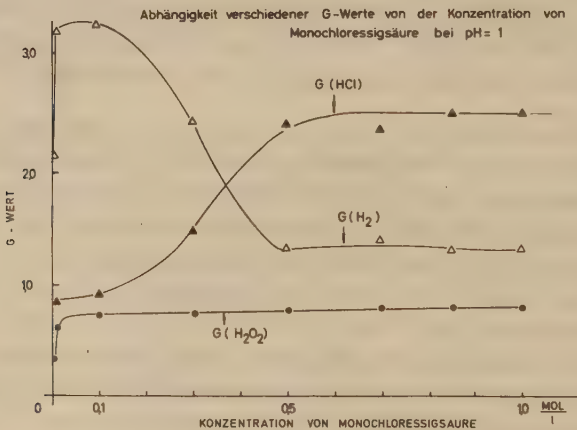


Abbildung 3 Abhängigkeit des G-Wertes der Bestrahlungsprodukte H₂, H₂O₂ und HCl von der Konzentration der Monochloressigsäure bei pH = 1 (24), (25)

III. Untersuchungsmethoden der Strahlenchemie

A. Erzeugung strahlenchemischer Reaktionen

Praktisch alle Arten ionisierender Strahlung - so zum Beispiel Gammastrahlen, Röntgenstrahlen, Partikelstrahlung, Elektronenstrahlen, Positronenstrahlen - können zum Auslösen strahlenchemischer Reaktionen benutzt werden. Diese Strahlenarten unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Gesamtenergie, Gesamtreichweite und LET und entsprechend in ihrer Wechselwirkung mit den untersuchten Materialien.

Die Applikation der Strahlung kann kontinuierlich über längere Zeit oder impulsförmig erfolgen. Dauerbestrahlung ist meistens einfacher zu verwirklichen. Sie gestattet die Untersuchung von langsamen Vorgängen oder von Gleichgewichtszuständen, die sich in den bestrahlten Systemen während und nach Bestrahlung ergeben. Da bei solchen Versuchen der gemessene Effekt in der Regel eine Funktion der insgesamt verabreichten Bestrahlungsdosis darstellt, sind auch solche Strahlenquellen einsetzbar, die am Ort der Bestrahlung nur eine relativ geringe Dosisleistung zu applizieren gestatten. Dauerbestrahlungsversuche bilden die Grundlage des weitaus größten Teiles der auf dem Gebiet der Strahlenchemie veröffentlichten Arbeiten. Da sie aber nur auf indirektem Wege Aussagen über die eigentlichen Reaktionen der primär erzeugten Radikale und kurzlebigen Zwischenprodukte zulassen, ist man für das direkte Studium von Kurzzeitreaktionen auf Impulsbestrahlung angewiesen.

Hier beginnt die Impulsradiolyseuntersuchung die Aussage der herkömmlichen strahlenchemischen Experimente zu ergänzen.

Die Aussagekraft von Impulsradiolyseuntersuchungen von Kurzzeitreaktionen wird durch das zeitliche Auflösungsvermögen des Verfahrens begrenzt. Da heute Bestrahlungsquellen erhältlich sind, die Impulse mit Impulsdauern in der Größe von 10^{-9} s liefern (Linearbeschleuniger, Febetrans, Gammatrans) und da außerdem Nachweisapparaturen mit Zeitkonstanten in der gleichen Größe gebaut werden können, kann eine Auflösung von 10^{-9} s als technisch möglich angesehen werden. Durch den Einsatz von Computern ist HART und Mitarbeitern in Argonne eine zeitliche Auf-

lösung von 10^{-10} s gelungen (26). Die Impulsradiolyseuntersuchungen haben heute die früher existierende Informationslücke über die Vorgänge zwischen der physikalischen Phase und der chemischen Phase weitgehend geschlossen.

B. Nachweismethoden in der Strahlenchemie unter besonderer Berücksichtigung der für Impulsradiolyse geeigneten Verfahren

Eine Aufstellung der in der Strahlenchemie angewandten Untersuchungsmethoden kann wegen deren Mannigfaltigkeit nur unvollständig gegeben werden. Für Untersuchungen mit Dauerbestrahlung kommen alle chemischen und physikochemischen Untersuchungsverfahren in Frage. Die wichtigsten seien aber kurz angeführt.

1. Normale chemisch-analytische Verfahren

gestatten es, die durch Bestrahlung gebildeten stabilen neuen Verbindungen zu bestimmen. In besonderen Fällen, wenn etwa die Endproduktkonzentration sehr klein ist oder wenn durch Substitution eines Atoms durch ein Isotop desselben die Reaktion besser erforscht werden soll, werden entsprechend empfindliche Nachweismethoden notwendig, z. B. Röntgenspektralanalyse, Massenspektrometrie (27), Gaschromatografie (28), Papierchromatografie und Elektroforese.

Bei Dauerbestrahlungsversuchen kann aus der Abhängigkeit der Endprodukt-G-Werte im Gleichgewicht von Parametern wie Dosis, Dosisleistung, Temperatur und Konzentration einzelner Komponenten des bestrahlten Systems auf die Zwischenstufen der Reaktionskette geschlossen werden (24).

2. Scavenger-Methoden

Indizien für oder gegen das Entstehen bestimmter Zwischenprodukte und Zwischenreaktionen lassen sich finden, wenn dem zu bestrahlenden Material Stoffe zugesetzt werden, die einen Reaktionspartner binden (Scavenger) oder aus einer Reaktion teilweise oder ganz verdrängen (competition). Ein Zusatz solcher Stoffe ergibt eine Reaktionshemmung oder eine Verschiebung des Reaktionsverlaufes.

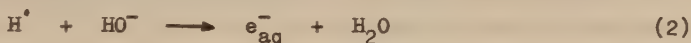
Beispiele für solche Scavenger gibt es viele. Im System Wasser zum Beispiel bewirkt die Zugabe von Stickoxydul die Umwandlung von hydratisierten Elektronen in $\text{HO}^\bullet$ - Radikale nach Gleichung (1)



Durch N_2O -Begasung von wässrigen Lösungen werden also Reaktionen, die von $\text{HO}^\bullet$ -Radikalen hervorgerufen werden, verstärkt und Reaktionen, die von hydratisierten Elektronen bewirkt werden, unterdrückt (29).

Besonders einfache Kontrollen des Reaktionsverlaufes sind dann möglich, wenn der Scavenger eine Reaktion abbricht oder den G-Wert eines Endproduktes signifikant ändert.

pH-Wert-Änderungen wirken sich oft ähnlich wie die Zugabe eines Scavengers aus. Bei sehr großem pH-Wert werden zum Beispiel OH^- -Ionen durch $\text{H}^\bullet$ -Radikale in hydratisierte Elektronen umgewandelt (30) nach Gleichung (2)



Entsprechende Rückschlüsse wie bei den erwähnten Methoden lassen sich auch bei der Zugabe von Katalysatoren für bestimmte Systeme gewinnen.

3. Die Polarografie mit der Quecksilbertropfелеktrode

erlaubt die Messung der Reduktions- und Oxydationspotentiale der Zwischen- und Endprodukte bei strahlenchemischen Versuchen (31). Die zeitliche Auflösung betrug 1965 etwa eine Sekunde und dürfte in den letzten Jahren gesteigert worden sein.

4. Elektronenspinresonanzmessungen

sind zum Nachweis ungepaarter Spins und damit zum Messen von Radikalkonzentrationen sehr gut geeignet. Als Hilfsmittel der Photochemie (32) und der Strahlenchemie (33) sind sie von hervorragender Bedeutung, wenn es sich um die Untersuchung langsam ablaufender Vorgänge handelt, weil aus der Form der Absorptionskurven Rückschlüsse auf die Struktur der erzeugenden Radikale gezogen werden können.

SMALLER, REMKO und AVERY (34) haben in letzter Zeit gezeigt, daß auch an kurzlebigen Radikalen, deren Beobachtung ja durch Impulsbestrahlung ermöglicht wird, Elektronenspinresonanzmessungen vorgenommen werden können. Die von ihnen am Argonne National Laboratory entwickelte Apparatur hat eine zeitliche Auflösung von $2\text{--}3 \cdot 10^{-6}$ s.

5. Leitfähigkeitsuntersuchungen

während und nach der Bestrahlung gestatten es, geladene Produkte wie Ionen und Radikationen nachzuweisen. Sie sind sowohl bei Gleichgewichtsuntersuchungen als auch bei Impulsradio-lyseversuchen mit einer zeitlichen Auflösung von 10^{-6} s anwendbar (35, 36, 14, 38).

Da in die Leitfähigkeit einer Lösung die Größe, die Beweglichkeit und die Ladung der Ladungsträger eingeht, bietet das Verfahren als Paralleluntersuchung zu anderen Methoden vielseitige Informationsmöglichkeiten.

6. Absorptionsspektrometrie und Absorptionsspektrografie im optischen Spektralbereich

Oft lassen sich die Verteilung der Emission und der Absorption im optischen Spektralbereich und die Änderung dieser Verteilung als Folge einer Bestrahlung mit dem Entstehen und Verschwinden von bestimmten Zwischenprodukten und Übergangszuständen korrelieren. Zur Messung der Absorption wird das bestrahlte Material von einer Analysenlampe beleuchtet und die optische Dichte des Materials gemessen.

Erfolgt die Ermittlung der optischen Dichte nach spektraler Zerlegung des Lichtes in einem Spektrografen über die Schwärzung einer fotografischen Schicht, so spricht man von Absorptionsspektrografie. Eine Serie von Aufnahmen mit bekannten Verzögerungen gegen den Bestrahlungszeitpunkt gestattet es, die Änderung der optischen Dichte in einem breiten Spektralbereich schrittweise zu verfolgen. Dadurch kann ein Überblick über die Zahl der entstehenden Zwischenprodukte und deren Entstehungs- und Zerfallszeiten gewonnen werden. PORTER (39) beschrieb 1960 eine Apparatur zur spektrografischen Analyse photochemischer Vorgänge, die der Apparatur von MATHESON (40) in

Argonne und der von BOAG (13) in London für Impulsradiolyse entspricht.

Wird die Absorption eines Zwischenproduktes kontinuierlich als Funktion der Zeit bei fest eingestellter Wellenlänge des Analysenlichtes verfolgt, so spricht man von Absorptionsspektrometrie. Die Methode der Absorptionsspektrometrie ist vor allem dann vorteilhaft, wenn Zwischenprodukte, die ein Absorptionsspektrum mit ausgeprägten Extremwerten besitzen, schnell gebildet werden oder schnell reagieren.

Der Ausbau einer Apparatur zur spektrometrischen Analyse bei Impulsradiolyse-Versuchen wurde erstmals von KEENE (41) und BOAG (42) angegeben. Durch Verwendung mehrerer Fotodetektoren und Monochromatoren, wie es in dieser Arbeit beschrieben wird, ist bei spektrometrischen Untersuchungen das Verfolgen mehrerer Zwischenproduktkonzentrationen gleichzeitig möglich, was den Aussagewert des Verfahrens beträchtlich erhöht.

Während die zeitliche Auflösung bei absorptionsspektrografischen Verfahren durch die Länge des Analysenlichtblitzes auf einige 10^{-6} s begrenzt ist, kann die Auflösung bei absorptionsspektrometrischen Methoden auf weniger als 10^{-9} s gesteigert werden.

Eine interessante Kombination von spektrometrischer und spektrografischer Analyse ist von NIEMANN (43) angegeben worden. NIEMANN beobachtete vermittels einer "Schmierspalttechnik" einen breiten Ausschnitt des optischen Frequenzbereiches kontinuierlich. Sein Verfahren erfordert einen sehr hohen experimentellen Aufwand. Es ist bisher nur zur Analyse bei Impulsfotolyse angewendet worden.

Am weitesten verbreitet ist heute die Absorptionsspektrometrie. Bei ihr wird zuerst durch Messung bei möglichst vielen Wellenlängen das Absorptionsspektrum der Zwischenprodukte direkt nach ihrer Entstehung bestimmt und danach bei den Wellenlängen, bei denen Absorptionsänderungen vorliegen, die Konzentrationsänderung der dort absorbierenden Zwischenprodukte verfolgt.

7. Fluoreszenzmessungen

Die Beobachtung kurzlebiger Reaktions- oder Zwischenprodukte nach Impulsbestrahlung kann auch mit Hilfe der Messung der Fluoreszenzemission erfolgen. Diese Fluoreszenzemission kann entweder von den Molekülen, die die Strahlenenergie absorbieren, herrühren oder, was häufiger der Fall ist, nach Übertragung der Energie auf andere Moleküle in einem Vielkomponentensystem von einer spezifischen Molekülart. Solche Studien können über Energie- und Ladungsleitungsvorgänge in der Strahlenchemie aussagen (44).

Der Darstellung der möglichen Analyseverfahren in der Strahlenchemie und dort insbesondere der Impulsradiolyse in diesem Abschnitt soll im kommenden Abschnitt eine Beschreibung der Impulsradiolyseapparatur folgen.

IV. Die Impulsradiolyseapparatur

A. Verschiedene Verfahren

Bei Impulsradiolyseuntersuchungen werden heute im wesentlichen folgende Nachweisverfahren eingesetzt:

- die Absorptionsspektrografie,
- die Absorptionsspektrometrie,
- die Leitfähigkeitsuntersuchung und
- die Elektronenspinresonanzspektroskopie.

Jedes der vier Verfahren besitzt eigene Vorteile. Optimal wäre es, wenn bei der Untersuchung eines Systems alle Verfahren nebeneinander eingesetzt werden könnten. Apparative Einrichtungen für alle vier Verfahren existieren aber nur im Argonne National Laboratory. Fast alle sonstigen mit Impulsradiolyse arbeitenden Gruppen benutzen die Absorptionsspektrometrie, einige - wie z. B. ADAMS in London - in Verbindung mit der Absorptionsspektrografie oder - wie z. B. HENGLEIN am Hahn-Meitner-Institut in Berlin - in Verbindung mit der Untersuchung der Leitfähigkeit.

B. Die Apparatur von KEENE zur Absorptionsspektrometrie

Die erste Apparatur zur absorptionsspektrometrischen Analyse von Kurzzeitreaktionen nach Impulsbestrahlung konstruierte J. P. KEENE in den Paterson Laboratories in Manchester. Sie wurde von ihm für einen Mikrowellen-Linearbeschleuniger entwickelt, der Elektronenimpulse mit einer Impulsdauer zwischen $2 \cdot 10^{-7}$ s und $2 \cdot 10^{-6}$ s und einem Impulsstrom von 100 mA bei einer Elektronenenergie von 4 MeV lieferte. Abbildung 4 zeigt ein Blockschaltbild der Nachweisapparatur.

Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in einer Quarzzone und wird dort mit Elektronen bestrahlt. Senkrecht zum Elektronenstrahl tritt das zur Analyse verwandte Licht einer Xenonlampe durch die Zelle. Das austretende Licht wird in einem Monochromator zerlegt. Monochromatisches Licht trifft auf den Fotodetektor, an dem ein Stromsignal entsteht, dessen Größe eine eindeutige Funktion der Transmission der in der Zelle befindlichen Flüssigkeit als Funktion der Zeit darstellt.

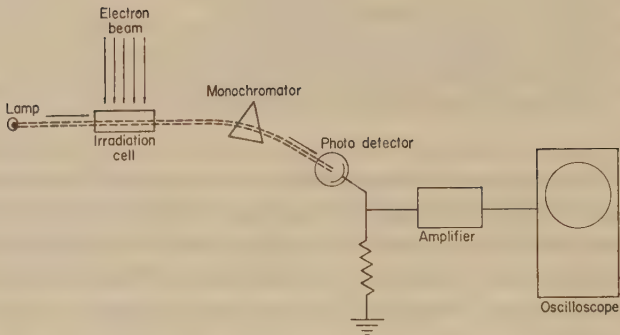


Abbildung 4 Blockschaltbild der von KEENE gebauten Impuls-radiolyseanlage

Nach Verstärkung des Fotodetektorsignals wird auf einem Oszillografen der Verlauf der Transmission bei der eingestellten Wellenlänge als Funktion der Zeit sichtbar gemacht.

Die Abbildung 5 zeigt die Gesamtanordnung von Beschleuniger, Lampe, Zelle, Spiegeln, Monochromator, Fotodetektor und Abschirmung der ersten KEENEschen Impulsradiolyseapparatur.

Der Monochromator, der Fotodetektor und der Vorverstärker sind durch Beton gegen Elektronen- und Gammastrahlung vom Beschleuniger abgeschirmt. Bei der Elektronenenergie von 4 MeV ist eine Abschirmung durch eine offene Betonwand ausreichend. Es erfolgt praktisch keine Störung des Fotodetektors oder des Verstärkers durch den Elektronenstrahl. Die Lampe, die Bestrahlungszelle und der Zellaufbau sind bei dieser Konstruktion leicht und schnell zugänglich.

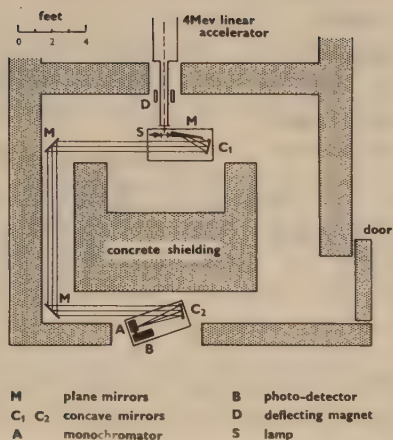


Abbildung 5 Grundriß der von KEENE benutzten Impulsradio-lyseanlage

Die Abbildungen 6 und 7 zeigen die Anordnung der Impulsradio-lysezelle. Die Elektronenimpulse haben eine Impulsfolgefre-
quenz von 50 Hz. Sie treffen, von einem Magneten abgelenkt,
auf einen Bleiblock, in dem sie abgebremst und abgeleitet
werden. Wird das ablenkende Magnetfeld abgeschaltet, so ge-
langen die Elektronen auf die Zelle, in der die Folgereak-
tionen beobachtet werden können. Auch die Elektronen des unab-
gelenkten Strahles können vermittels eines Metallbleches ab-
sorbiert werden. Statt eines Vollabsorbers sind auch verschie-
dene Lochbleche einschiebbar, so daß der Elektronenstrahl un-
terschiedlich stark geschwächt werden kann, bevor er die Se-
kundäremissionskammer (SEK) passiert. Aus der Anzeige der SEK
kann die von der Flüssigkeit in der Bestrahlungszelle absor-
bierte Dosis errechnet werden. Zur Ermittlung des Umrechnungs-
faktors erfolgte eine Kalibrierung der Meßmethode mit Eisen-
sulfatdosimeterlösung nach FRICKE (46).

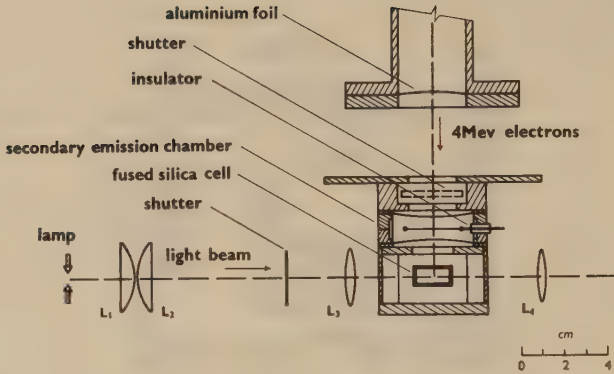


Abbildung 6 Horizontaler Schnitt durch den Teil der KEENE-
schen Impulsradiolyseanordnung vor der Zelle

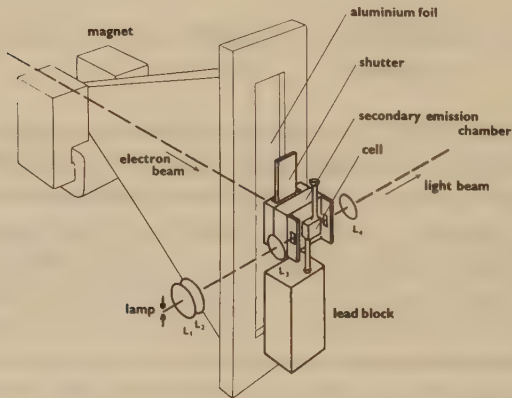


Abbildung 7 Schematische Zeichnung des gleichen Teiles der
Apparatur

C. Anpassung der KEENEschen Grundkonzeption an den Linearbeschleuniger des Strahlencentrums Gießen

Der Aufbau der im Strahlencentrum Gießen errichteten Impulsradiolyseanlage entspricht in seinen Grundzügen der von KEENE in Manchester entwickelten Anlage. Vor einer detaillierten Beschreibung der Impulsradiolyseanlage des Strahlencentrums Gießen sei auf die wesentlichen Unterschiede der beiden Apparaturen verwiesen.

Der Linearbeschleuniger des Strahlencentrums liefert Elektronen mit einer Maximalenergie von 65 MeV. Eine Erhöhung der Energie auf 130 MeV ist für später vorgesehen. Die Experimentierhalle, in der die Bestrahlung erfolgt, ist für die spätere Endenergie von 130 MeV ausgelegt. Aus Strahlenschutzgründen ist sie hermetisch geschlossen. Dadurch ist es unmöglich, den Lichtstrahl aus der Experimentierhalle herauszuführen. Infolgedessen müssen der Monochromator, der Fotodetektor und der Vorverstärker innerhalb der Experimentierhalle aufgestellt werden. Alle in der Experimentierhalle aufgestellten Teile der Apparatur müssen fernbedienbar sein.

Am Ausgang des Vorverstärkers liegt ein Signal an, das mit der Information - Änderung der Transmission der bestrahlten Flüssigkeit in der Zelle - moduliert ist. Dieses Signal muß unverzerrt über eine Länge von etwa 40 m geleitet werden.

Mit Elektronen einer Energie von 40-60 MeV können Impulsradiolysezellen bis zu etwa 15 cm Tiefe so bestrahlt werden, daß die applizierte Dosis über die gesamte Tiefe um nicht mehr als $\pm 30\%$ schwankt. Verglichen mit den Küvettentiefen bei 4 MeV-Elektronen (etwa 1 cm) bieten so lange Zellen wesentlich größere Absorptionssignale, was sich vorteilhaft auf die Nachweisgenauigkeit der Gesamtanordnung auswirkt.

Die fernsteuerbare Umschaltung von zwei Analysenlampen und die ebenfalls fernsteuerbare Benutzung von zwei Monochromatoren und Fotodetektoren nacheinander und nebeneinander erlauben eine Messung gleichzeitiger Reaktionen mehrerer Zwischenprodukte mit wesentlich höherer Aussagekraft als bei getrennten Messungen.

Vorarbeiten des Verfassers in Manchester⁺) mit Dr. M. EBERT und Dr. A. O. ALLEN (45) führten dazu, daß die Temperaturregelung und die Temperaturmessung bei der unten beschriebenen Apparatur gegenüber anderen Impulsradiolyseanordnungen entscheidend verbessert wurden. Dadurch wurde eine genauere Bestimmung von Aktivierungsenergien bei gleichem Aufwand an Bestrahlungszeit und Versuchsflüssigkeit ermöglicht.

D. Beschreibung der Impulsradiolyseapparatur des Institutes für Biophysik im Strahlencentrum Gießen

1. Linearbeschleuniger

Anhand der Abbildung 8 ist der Aufbau des Linearbeschleunigers, der als Bestrahlungsquelle diente, zu erkennen.

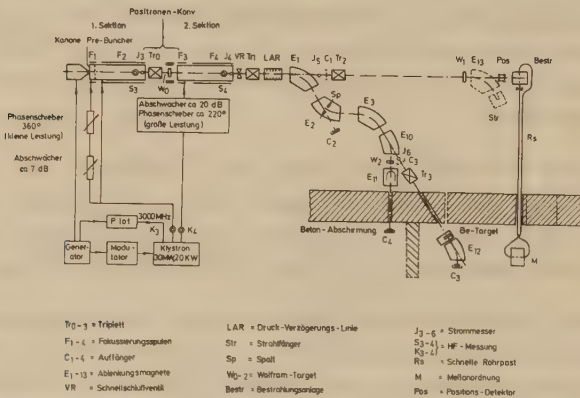


Abbildung 8 Blockschaltbild und schematischer Grundriß des Linearbeschleunigers am Strahlencentrum Gießen
- GILB -

Der Beschleuniger ist ein Mikrowellenlinearbeschleuniger der Firma Compagnie Générale de Télégraphie sans Fil (CSF) und arbeitet mit einem Klystron von 30 MW Spitzenleistung und einer Dauerleistung von 18 kW. Nach der Vorgruppierung werden die

⁺) Der Verfasser hatte Gelegenheit, für einige Monate als Gast in den Paterson-Laboratories bei Dr. EBERT an der Impulsradiolyseapparatur von KEENE zu arbeiten.

Elektronen in zwei Sektionen beschleunigt. Sie erreichen eine Endenergie zwischen 10 MeV und 65 MeV. Es können Einzelimpulse erzeugt werden. Bei Elektronenpulsen kann die Impulsfolgefrequenz kontinuierlich von 6,25 Hz bis zu 1000 Hz geregelt werden. Die Elektronenimpulsdauern können zwischen $6 \cdot 10^{-9}$ s und $5 \cdot 10^{-6}$ s eingestellt werden. Im Geradeausstrahl beträgt der maximal zulässige Impulsstrom für 10 ns-Impulse ca. 2A und für 5 μ s-Impulse 400 mA.

Nach Einfahren eines Wolfram-Targets kann der Beschleuniger auch Gammastrahlen und nach Einbau eines Elektronen-Positronen-Konverters Positronen und monoenergetische Gammastrahlung von 0,5 MeV liefern. Diese beiden Betriebsarten sind aber für Impulsradiolyseuntersuchungen nicht geeignet. Die erzeugte Gammastrahlung und Positronenstrahlung besitzt eine so geringe Dosisleistung, daß die Konzentration der Zwischenprodukte im allgemeinen so klein bleiben wird, daß ein Nachweis nicht möglich ist.

2. Bestrahlungsort

Im Geradeausstrahl - etwa zwischen Triplett 2 und der Aktivierungsanlage (vgl. Abb. 8) - sind Impulsradiolyseversuche nicht möglich, weil in der Magnethalle nicht genügend Platz für den Aufbau vorhanden ist. Außerdem ist nach längerer Bestrahlung dort die Aktivierung von Magneten und Teilen des Strahlungsführungsrohres so stark, daß erstens eine für Impulsradiolyseuntersuchungen zu hohe Untergrundstrahlung herrscht und zweitens aus Strahlenschutzgründen dort kein längerer Aufenthalt - etwa zum Aufbau der Apparatur - möglich ist. Aus Abbildung 8 ist ersichtlich, daß neben der Möglichkeit, im Geradeausstrahl zu bestrahlen, in der Experimentierhalle noch zwei Bestrahlungsmöglichkeiten am 90° -Rohr und am 50° -Rohr bestehen.

Für eine Bestrahlung am 90° -Rohr wird der Elektronenstrahl durch die Magnete E_1 , E_2 , E_3 , E_{10} und E_{11} abgelenkt. Der dann bei C_4 austretende Elektronenstrahl besitzt eine Energiebreite von ca. ± 1 %. Da das Elektronenenergiespektrum von Impuls zu Impuls, besonders bei Einzelschußeinstellung mit unterschiedlichen Pausenzeiten, oft erheblich schwankt (vgl. Abb. 10),

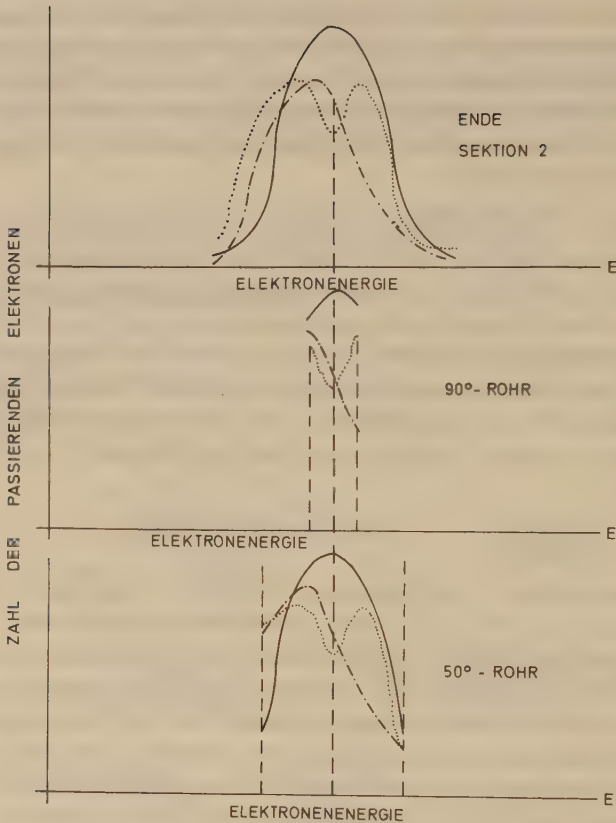


Abbildung 9 Ausgezogen, gestrichelt und gepunktet sind drei verschiedene Energieverteilungen im Elektronenstrahl nach der Beschleunigung dargestellt. Wird der Elektronenstrahl abgelenkt, so werden nur Elektronen aus einem bestimmten Energiebereich die Ablenkung passieren. Je geringer die Breite dieses Energiebereiches ist, desto stärker wirkt sich eine Schwankung des Energieverteilungsspektrums der Elektronen auf die Größe des am Austrittsfenster ankommenden Elektronenimpulses aus.

zum Beispiel infolge Temperaturschwankungen der Beschleunigerrohre, ist auch die Größe des von dem 90° -Doppelablenksystem durchgelassenen Elektronenstromes nicht konstant. Nach längeren Vorversuchen stellte sich außerdem heraus, daß die Einzelimpulsdosis, die der Flüssigkeit in der Bestrahlungszelle appliziert werden konnte, nicht für Impulsradiolyseversuche ausreichte. Abbildung 10a zeigt die Dosisverteilung am 90° -Rohr bei Elektronenbestrahlung senkrecht zum Elektronenstrahl in Zellenhöhe, gemessen mit Eisensulfatdosimeterlösung, Abbildung 10b die Schwärzung eines Rot-PVC-Blocks am gleichen Ort. In Abbildung 10b ist auch zu erkennen, daß die Dosis (bzw. die Schwärzung des PVC) sich mit zunehmender PVC-Dicke innerhalb der ersten 2 cm nur sehr geringfügig verringert.

Dosisverteilung senkrecht zum Elektronenstrahl
in Höhe der Bestrahlungszelle

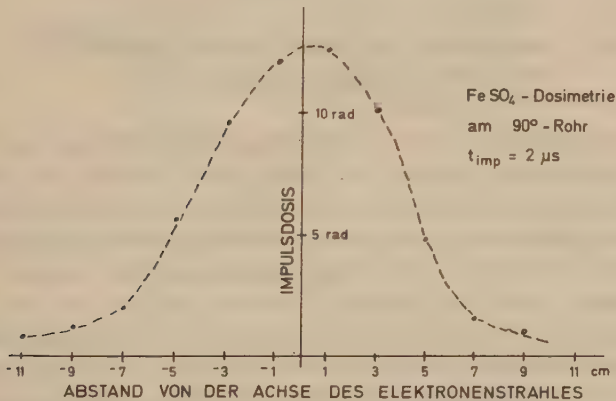


Abbildung 10a Elektronendosisverteilung am 90° -Rohr
Messung mit Eisensulfat

Am zweiten Bestrahlungsort in der Experimentierhalle - am 50° -Rohr -, wohin der Elektronenstrahl nur durch die Magnete E_1 , E_2 und E_3 abgelenkt wird, und wo alle Elektronen mit einer Energie von $E_A \pm 10\%$ (E_A = eingestellte Energie) austreten können, erwies sich die Dosis, die der Zelle verabreicht werden konnte, als ausreichend hoch für Impulsradiolyse-

Schwärzung eines PVC - Blocks am 90°- Rohr in Zellenhöhe

durch Elektronenbestrahlung

t = Tiefe der Schicht im PVC in Strahlrichtung

l = Abstand von der Strahlachse

S = Schwärzung in willkürlichen Einheiten

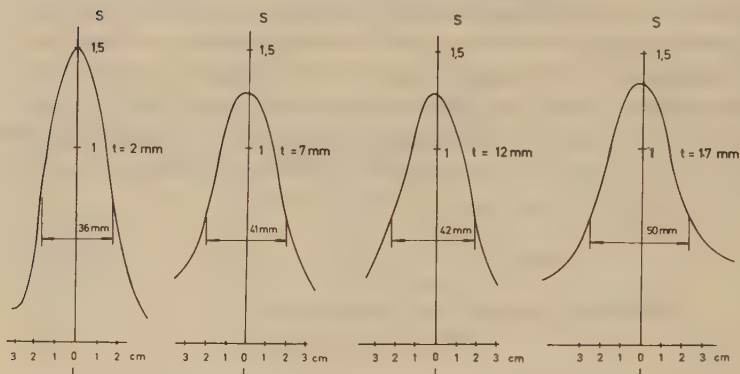


Abbildung 10b Abschätzung der Elektronendosisverteilung durch Schwärzungsmessung in PVC

versuche. Bedingt durch die größere Energiebandbreite des durchtretenden Elektronenstrahles ist auch die zeitliche und räumliche Schwankung der Einzelimpulsströme nur gering. Die Konstanz des Impulsstromes bietet zwei Vorteile. Erstens kann die Impulsradiolysezelle von jedem Impuls in ihrer ganzen Fläche gleichmäßig bestrahlt werden. Zweitens bleibt die Zahl der bei jedem Impuls in der Zelle bei gleicher Lösung erzeugten Reaktionsprodukte gleich. Im Falle der Ermittlung von Reaktionskonstanten und Anregungsenergien bei Reaktionen zweiter Ordnung wirkt sich insbesondere der zweite Punkt vorteilhaft aus, weil dann die Konzentration der Reaktionspartner in die Rechnung eingeht.

3. Impulsstrommessung und Dosisreduktion

a. Impulsstrommessung

Zur Ermittlung des Impulsstromes und damit nach einer entsprechenden Umrechnung auch der Bestrahlungsdosis für die Flüssigkeit in der Zelle wurden mehrere Verfahren angewendet. Als Detektoren dienten

- eine Ferritkernspule (Abb. 11),
- ein Aluminiumstromauffänger (Abb. 12) und
- eine Sekundärelektronenemissionskammer (Abb. 13).

Ferritkernstromdetektor zum Messen des Impulsstromes

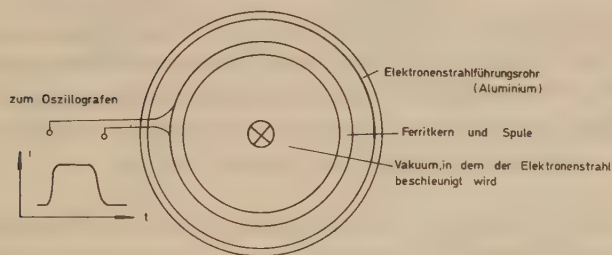


Abbildung 11 Ferritkernstromdetektor zur Messung der Elektronenimpulsgröße

Ferritkernspulen sind an verschiedenen Stellen des Strahlführungsrohres und am Austrittsfenster des Strahlführungsrohres angebracht. Beim Durchfliegen der Elektronen durch die Spulenachse entsteht durch Induktion ein der Größe des Impulsstromes proportionaler Spannungsimpuls an der Spule.

In einem Aluminiumzylinder ausreichender Größe können Elektronen aufgefangen werden. Der gegen die Erde abfließende Strom ist ein Maß für den Impulsstrom.

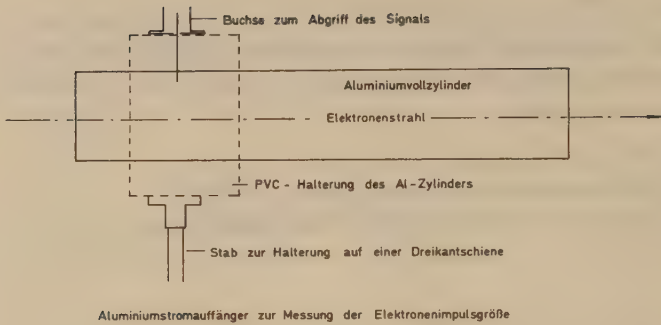


Abbildung 12 Aluminiumstromauffänger

An einer Sekundäremissionskammer kann der Sekundärelektronenstrom, der von einem die Kammer durchfliegenden Primärelektronenimpuls über Sekundärelektronenemission erzeugt wird, gemessen werden.

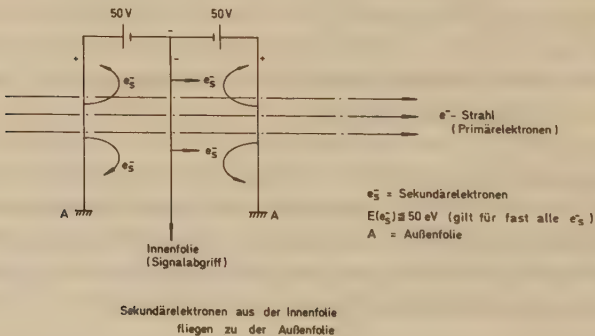


Abbildung 13 Sekundärelektronenemissionskammer
a) Meßverfahren

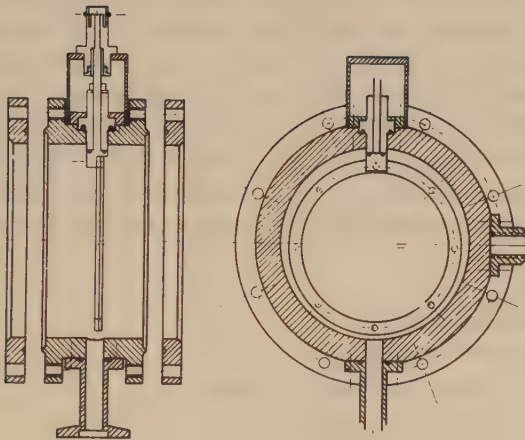


Abbildung 13 Sekundärelektronenemissionskammer (SEK)
b) Horizontal- und Vertikalschnitt

Zur Dosimetrie wurde die Messung des Impulsstromes über die Sekundärelektronenemission als einfachstes Meßverfahren regelmäßig benutzt. Deshalb soll die in der Abbildung 13 gezeigte SEK näher beschrieben werden. Die SEK steht unter einem Druck von 10^{-3} Torr. Beide Außenfolien A bestehen aus 0,1 mm dicken Aluminiumfolien. Die innere Folie ist aus 0,05 mm starker Aluminiumfolie gefertigt. Sie stellt die Elektrode dar, an der das Signal abgegriffen wird. Sie ist gegen die Außenfolien und das Kammergehäuse negativ vorgespannt. Langsame Sekundärelektronen, die an der Eintrittsfolie erzeugt werden, gelangen so nicht auf die innere Folie. Sekundärelektronen, die aus der inneren Folie herausgeschlagen werden, fliegen zu der äußeren Folie. An der inneren Elektrode wird so gegen die äußeren Elektroden eine Ladung erzeugt, die proportional ist der Zahl der schnellen Elektronen, die die Kammer durchsetzt haben. Ähnliche SEK sind in der Literatur schon mehrfach beschrieben. Auch KEENE benutzte eine SEK zur Dosisbestimmung (46).

Die Eichkurve der SEK an der Impulsradiolyseapparatur des Institutes für Biophysik in Gießen zeigt Abbildung 14. Der Sekundärelektronenemissionsfaktor beträgt ungefähr 1/17.

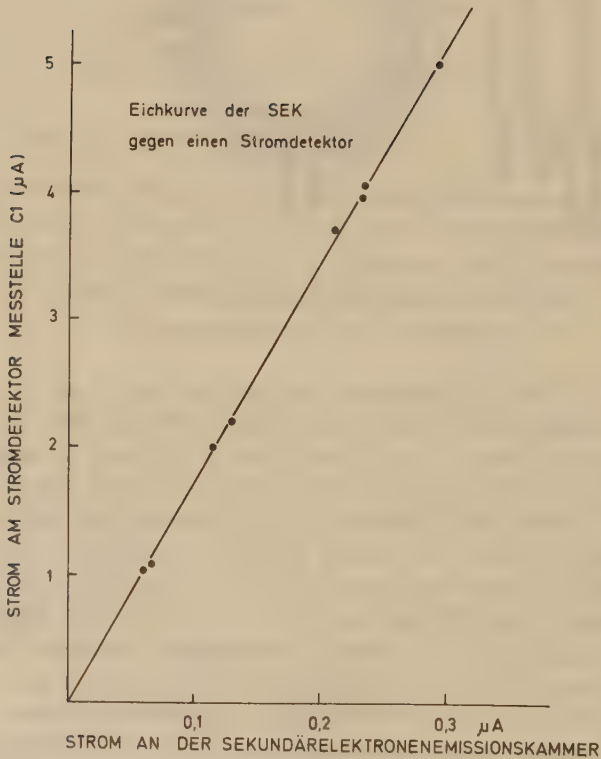


Abbildung 14 Eichkurve der SEK

Messung und Registrierung der an den Impulsstromdetektoren auftretenden Strom- und Spannungsimpulse können sowohl kontinuierlich an einem Galvanometer oder Elektrometerverstärker als auch impulsförmig an einem Oszillografen, einem ballistischen Galvanometer oder einem Elektrometerverstärker erfolgen. Eine kontinuierliche Messung des mittleren Stromes ist einfacher und zum Beispiel bei Dauerbestrahlung mit einer Impulsfolge oder bei der Justierung des Elektronenstrahles auf die Zelle vor Einzelimpulsbestrahlung angebracht. Zur Messung der Elektronenimpulsdosis während der Impulsradiolyseversuche muß jeder Einzelimpuls gemessen werden. Abbildung 15 zeigt den Anschluß der SEK an das Registriergerät in beiden oben erörterten Fällen.

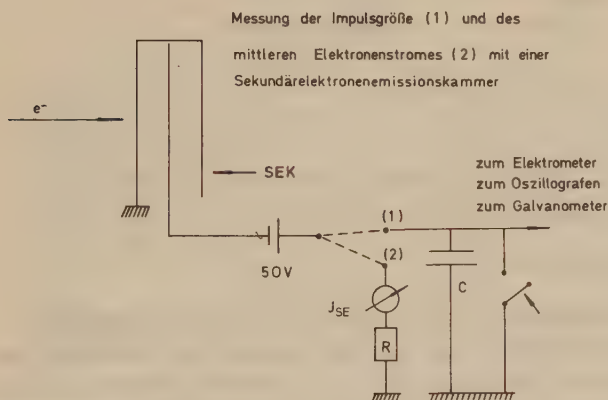


Abbildung 15 Messung mit der SEK, Abgriff des Signals

Als sehr vorteilhaft zur Messung der Elektronenimpulsströme hat sich eine Kombination von Aluminiumstromauffänger und SEK erwiesen. Die Anordnung der beiden Detektoren zeigt Abbildung 16. Zu Beginn der Justierung des Elektronenstrahles wird das Signal an der SEK vor der Bleibende auf ein Maximum eingestellt. Danach wird das Signal am Aluminiumstromdetektor auf seinen größten Wert eingestellt.

Die direkt vor der Zelle angebrachte Bleiblinde dient einerseits als Kollimator, andererseits sorgt sie dafür, daß das Signal am Al-Auffänger nicht von an der Zelle vorbeigestreuten Elektronen verfälscht wird und die Quarzlinse in Zellennähe nicht mehr als vermeidbar bestrahlt werden.

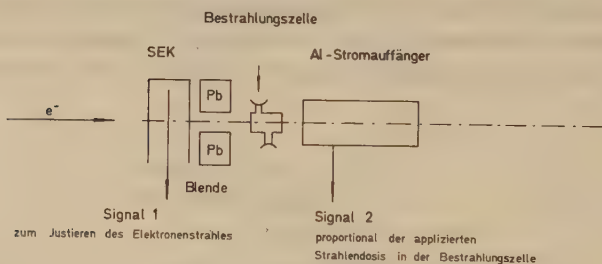


Abbildung 16 Kombination zweier Detektoren zur Messung des Elektronenimpulsstromes

3. b. Dosisreduktion

Impulsradiolyseversuche müssen bei den verschiedensten Bestrahlungsdosen durchgeführt werden können. Die Größe der der Zelle applizierten Dosis hängt bei konstanter Elektronenenergie von der Zahl der die Zelle treffenden Elektronen ab. Es besteht also die Notwendigkeit, die Zahl der je Impuls die Zelle treffenden Elektronen in weiten Grenzen zu ändern. Im Beschleuniger selbst ist die Intensität des Elektronenstrahles nur auf relativ komplizierte Weise zu regulieren. Es ist zweckmäßig, eine möglichst große Zahl von Elektronen bis zum Austrittsfenster des Elektronenstrahlführungsrohres zu bringen. Außerhalb der Strahlführungsrohre kann dann die Intensität des Elektronenstrahles auf relativ einfache Weise durch Streuung und Absorption herabgesetzt werden.

Zur Abschwächung des Elektronenstrahles wurde eine Lochblende gebaut (Abbildung 17), die zehn verschiedene Dosisreduktionsfilter in den Elektronenstrahlengang zwischen Austrittsfenster des Strahlführungsrohres und SEK zu bringen gestattet. Der geometrische Durchlaßgrad, worunter das Verhältnis der Lochfläche der Filter zur Gesamtfläche verstanden werden soll, kann von 0 über $2,5 \cdot 10^{-3}$ in zehn Stufen bis auf 1 eingestellt werden. Die Lochscheibe ist außerhalb der Experimentierhalle ansteuerbar. Den Bedienungseinschub für Dosismessung, Dosisreduktionsscheibe und Vakuumkontrolle der SEK zeigt Abbildung 18.

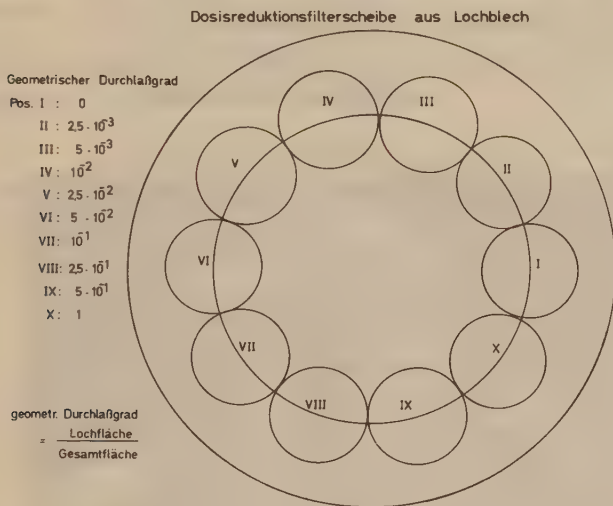


Abbildung 17 Dosisreduktionsscheibe

Zwischen der Dosisreduktionsscheibe und der Zelle befindet sich eine Bleiblennde. Abbildung 19 zeigt, daß bei Elektronenenergien von etwa 40 MeV der ausgeblendete Elektronenstrahl in PVC nur eine geringe Aufstreuung erfährt.

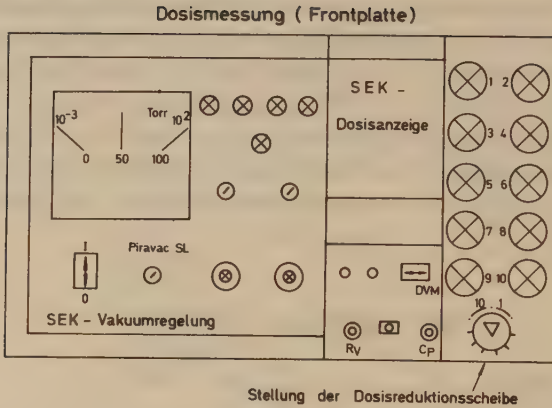


Abbildung 18 Bedienungseinschub für Dosismessung,
Dosisreduktion und Vakuumkontrolle der SEK

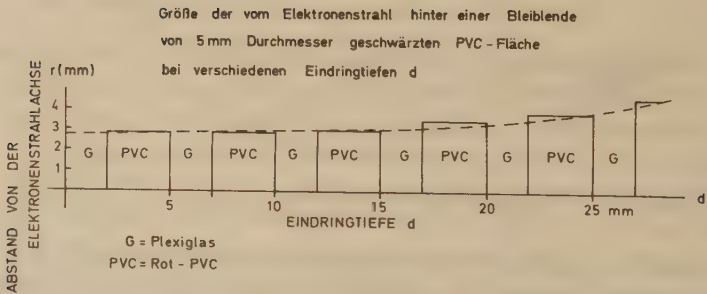


Abbildung 19 Schwärzung eines PVC-Zylinders am 50°-Rohr
durch Elektronen nach einem Bleikollimator

4. Impulsradiolysezellen

Das Material für die Zellen muß hohe Anforderungen an die chemische und optische Sauberkeit erfüllen. Aus den Wänden dürfen keine Ionen in Lösung gehen. Unter Elektronen- und Gammastrahlung dürfen keine Färbungen und keine Fluoreszenzererscheinungen auftreten, weil sonst die Absorptionsmessungen verfälscht werden können. Suprasil aus der Heraeus-Quarzschmelze Hanau ist ein künstlich geschmolzenes sehr reines Quarzglas und erfüllt diese Anforderungen fast vollkommen. Aus Gründen der optimalen Lichtführung müssen die Lichteintritts- und Lichtaustrittsfenster optisch plan sein. Die sonstigen Wandflächen müssen sehr glatt sein, damit keine Gasblasen an ihnen hängenbleiben.

Die Abbildungen 20 und 21 zeigen die geometrische Form der benutzten Zellen und die Halterungen.

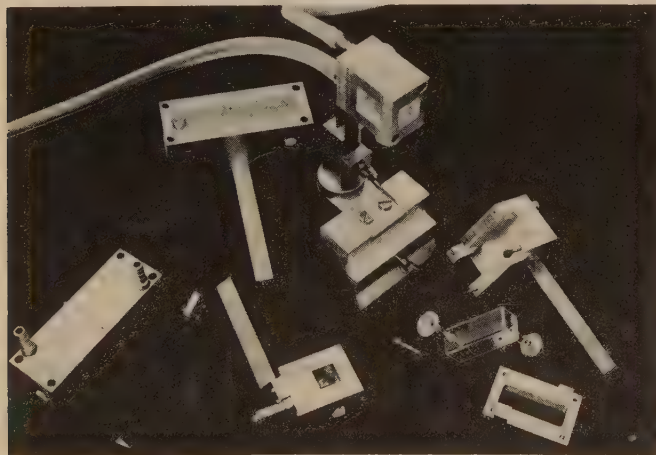


Abbildung 20 Quaderförmige Impulsradiolysezellen
Halterungen für diese Zellen mit Temperier-
möglichkeit

Quaderförmige Zellen können entweder senkrecht oder parallel zu ihrer Längsachse bestrahlt werden. In jedem Fall tritt das Analysenlicht parallel zur Längsachse durch die Zelle, um eine möglichst große Absorption zu erzielen. Ein- und Ausflußöffnungen für die zu untersuchende Flüssigkeit sind an den Boden- und Deckflächen untergebracht.

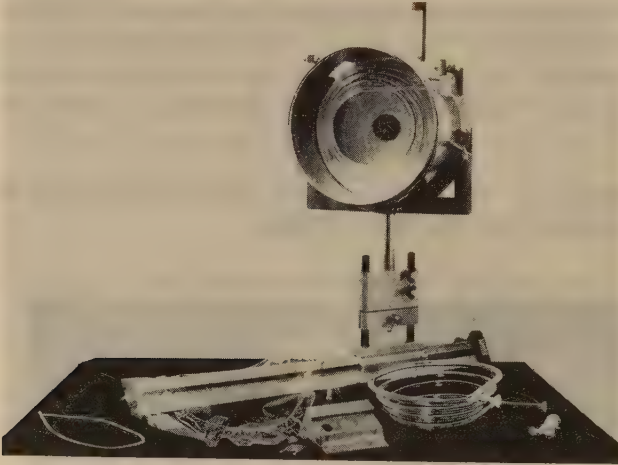


Abbildung 21 Spiralförmige Impulsradiolysezellen,
Gehäuse und Halterung für diese Zellen mit
Temperiermöglichkeit

Spiralförmig gebogene Zellen sind speziell für Experimente mit geringen Bestrahlungsdosen bis zu 1 Grad gedacht. Auch bei geringen Zwischenproduktkonzentrationen erfährt das Analysenlicht in ihnen infolge des sehr langen Lichtweges eine meßbare Schwächung. Das Analysenlicht wird dabei wie in einem Lichtleiter geführt.

5. Analysenlampen

Zur Analyse der Kurzzeitreaktionen in der Zelle nach Elektronenimpulsbestrahlung dient das Analysenlicht. Dieses Licht wird von Zwischenprodukten, die im optischen Spektralbereich absorbieren, entsprechend der Konzentration dieser Zwischenprodukte geschwächt.

Als Analysenlichtquellen dienen eine Xenonhochdrucklampe XBO 450 W der Firma Osram in einem Lampengehäuse LX 501 der Firma Zeiß und Niedervoltprojektorlampen mit Quarzkolben und Halogendampffüllung mit einer elektrischen Leistung von 100 W bis 250 W.

Relative spektrale Strahlungsdichteverteilung einer XBO

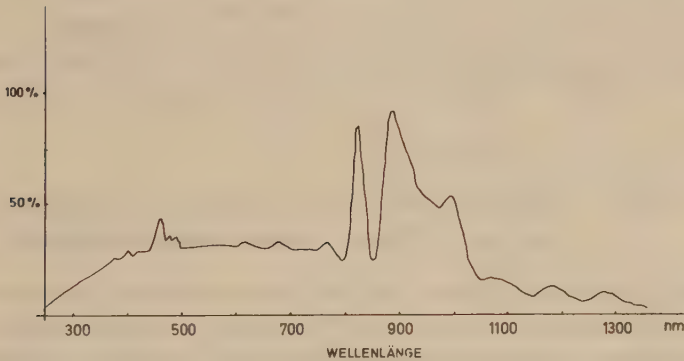


Abbildung 22 Relative spektrale Strahlungsdichteverteilung einer Xenonhochdrucklampe

Xenonhochdrucklampen emittieren auch im ultravioletten Teil des optischen Spektralbereiches, wie aus Abbildung 22 hervorgeht. Projektionslampen sind nur für Versuche mit geringer zeitlicher Auflösung und im roten Teil des optischen Spektralbereiches geeignet.

6. Lichtführung

Vermittels eines Spiegels kann wahlweise Licht der Xenonhochdrucklampe oder der Projektorlampe zur Analyse benutzt werden. Die Anordnung der beiden Lichtquellen und des Spiegels ist aus Abbildung 23 zu erkennen, ebenso der Bedienungseinschub zur Fernsteuerung und Kontrolle.

Anordnung der beiden Analysenlichtquellen auf dem Zellenwagen

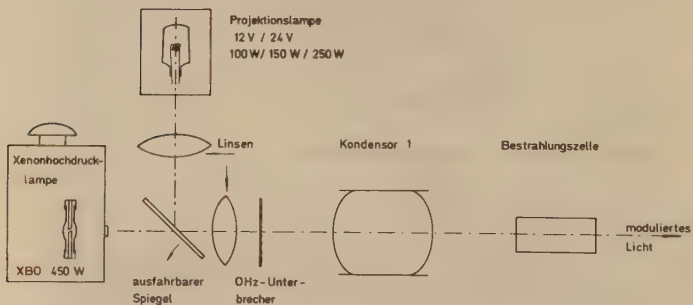


Abbildung 23 a Anordnung der beiden Analysenlichtquellen und Lichtführung bis zur Bestrahlungszelle

Innerhalb der Lampengehäuse wird das Analysenlicht gebündelt. Es tritt weitgehend parallel aus. Durch ein wassergekühltes Infrarotfilter direkt hinter der Xenonlampe kann eine zu starke Erwärmung der untersuchten Flüssigkeit in der Bestrahlungszelle verhindert werden. Ebenfalls wird durch das Infrarotfilter eine Schädigung der Blenden der Monochromatoren vermieden. Das Analysenlicht wird zur Bestrahlungszelle über Quarzlinsen geführt. Vor und hinter der Zelle sind je ein Quarzkollimator angebracht. Vom zweiten Kollimator aus gelangt das Licht über mehrere Linsen und Spiegel zu den Monochromatoren.

Analysenlichtquelle (Frontplatte)

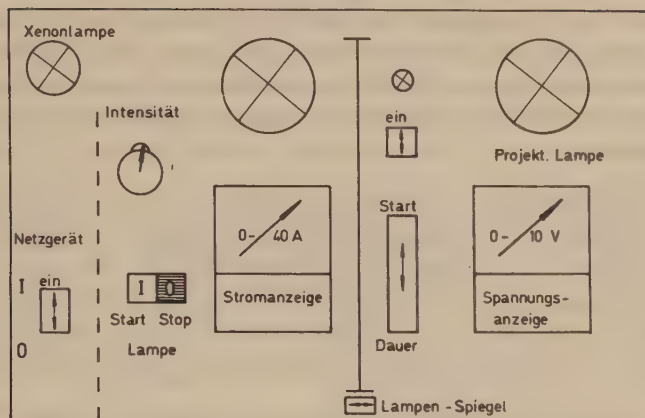


Abbildung 23 b Bedienungseinschub für die Analysenlichtquellen

Aus Abbildung 24 ist der Aufbau der Lichtführung bis zu den Monochromatoren zu ersehen.

Lichtführung von der
Analysenlampe zum Monochromator

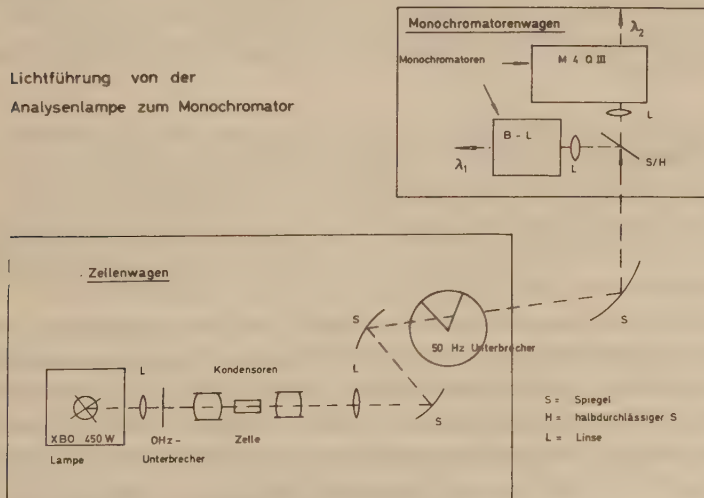


Abbildung 24 Lichtführung bis zu den Monochromatoren

Auf dem Wagen, der Analysenlampen und Bestrahlungszelle trägt - anschließend kurz "Zellenwagen" genannt -, befindet sich eine 50 Hz-Unterbrecherscheibe. Nachdem das Analysenlicht diese Unterbrecherscheibe passiert hat, gelangt es über mehrere Spiegel zu den Monochromatoren, die sich gemeinsam mit den Fotodetektoren und den Vorverstärkern auf einem anderen Wagen, der nachfolgend als "Monochromatorenwagen" bezeichnet ist, befinden.

Die Lichtführung auf dem Zellenwagen muß flexibel sein. Durch Heben und Senken des Analysenlampentisches und durch Verschieben der Linsen und Spiegel am Zellenwagen kann jede der in den Abbildungen 20 und 21 gezeigten Bestrahlungszellen vom Analysenlicht durchstrahlt werden. Eine Anpassung der Lichtführung ist infolge der geringen Divergenz der Analysenlichtbündel schnell durchführbar.

Die geringe Divergenz des Analysenlichtbündels bewirkt auch, daß das von den Elektronen beim Durchfliegen der Zelle in der untersuchten Flüssigkeit erzeugte Čerenkov-Licht nur in einem kleinen Raumwinkel erfaßt wird und dementsprechend wenig störend auf die Absorptionsmessungen wirkt. Auf dem Oszilloskopschirm wurde deshalb auch keine Verschiebung der 100 % Transmissionslinie als Ergebnis von Verstärkerübersteuerung durch Čerenkovlicht beobachtet, wie sie bei der KEENEschen Anlage auftrat.

Zwischen Analysenlichtquelle und Zelle kann der Lichtstrahl durch einen fernbedienbaren Unterbrecher unterbrochen werden, falls fotochemische Reaktionen in der untersuchten Flüssigkeit befürchtet werden. Hinter der Zelle befindet sich eine weitere Unterbrecherscheibe, die es erlaubt, die Transmission der untersuchten Flüssigkeit vor und nach Bestrahlung im Gleichgewicht genau zu messen. Diese Unterbrecherscheibe rotiert bei solchen Messungen mit 50 Hz und erzeugt so am Fotodetektor ein leicht zu messendes Signal. Nach Bestimmung der Gleichgewichtstransmission wird die Scheibe in Ruhe gebracht. Dabei kann der Lichtweg unterbrochen oder voll geöffnet werden.

Zur kontinuierlichen Schwächung des auf den Fotodetektor fallenden Analysenlichtes bestehen mehrere Möglichkeiten. Erstens kann der Lampenstrom verringert werden, was aber nur in geringen Grenzen möglich ist und eine Schädigung der Lampen verursachen kann (Xenonlampe). Zweitens kann der Eintritts- oder Austrittsspalt an den Monochromatoren verkleinert werden. Dadurch wird der Wellenlängenbereich des auf den Fotodetektor fallenden Lichtes verändert, was eventuell eine kompliziertere Auswertung der Versuchsergebnisse erfordert. Drittens können ein Graufilter oder eine Kammbende in den Strahlengang geschoben werden. Die Kammbende hat gegenüber einem Graufilter den Vorteil, daß eine Färbung durch Elektronenbestrahlung ausgeschlossen ist. Es wurde eine Kammbende in den optischen Strahlengang eingefügt. Sie erlaubt eine kontinuierliche und reproduzierbare Schwächung des Analysenlichtes ohne Veränderung der Bandbreite des auf den Fotodetektor fallenden Lichtes oder der Geometrie des Lichtstrahles.

Der Monochromatorenwagen ist etwa 15 m von dem Zellenwagen entfernt aufgestellt. Der Lichtstrahl legt von den Lampen bis zu den Monochromatoren einen Weg von ca. 25 m zurück, wie man aus den Abbildungen 25 und 26 ersieht. Ein so langer Weg ist erforderlich, weil die Streustrahlung, die während der Bestrahlungsimpulse in der Experimentierhalle auftritt, ungenügend abgeschirmte Fotodetektoren und Vorverstärker total übersteuert.

Bei einer Aufstellung des Monochromatorenwagens in der Nähe des Zellenwagens, wie in Abbildung 25 a, konnten selbst bei einer Betonabschirmung des Zellenwagens von mehr als 75 cm Stärke und einer zusätzlichen 10 cm dicken Bleiabschirmung keine Impulsradiolyseversuche durchgeführt werden.

Die Streustrahlung während des Bestrahlungsimpulses übersteuerte Fotodetektor und Vorverstärker. Eine solche Anordnung gestattete lediglich die Messung des Stromprofils des Elektronenstrahles. Abbildung 25 b zeigt ein am Fotodetektor entstehendes durch Streustrahlung erzeugtes Signal, das ein Abbild des Stromverlaufes im Elektronenstrahl am 90° -Rohr darstellt.

Anordnung des Monochromatorenwagens bei ersten Versuchen
am 90° Rohr

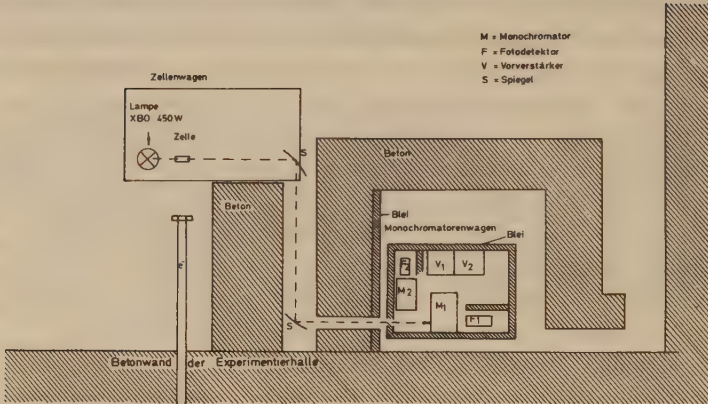


Abbildung 25 a Erster Versuchsaufbau am 90° -Rohr
Monochromatorenwagen hinter Beton- und Bleiab-
schirmung neben dem Strahlaustrittsrohr

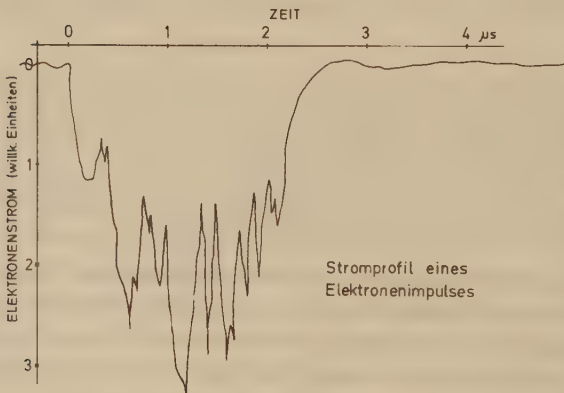


Abbildung 25 b Stromprofil eines Elektronenstrahlimpulses
am 90° -Rohr

Mit einer wesentlich verbesserten Abschirmung durch mehrere Meter Beton in der Strahl auffängerkammer des 90° -Rohres konnte der störende Einfluß der Streustrahlung auf die Fotodetektoren und die Vorverstärker beseitigt werden.

Mit Eisensulfatdosimeterlösung und mit Stabdosimetern (Ionisationskammern) wurde die räumliche Verteilung der nach ca. 50 000 Einzelimpulsen von $2 \cdot 10^{-6}$ s Impulsdauer und ca. 1 mA Impulsstrom (am 90° -Austrittsfenster) integrierten Gesamtdosis bei einem Aufbau wie in Abbildung 25 c gemessen. In der Nähe des Monochromatorenwagens wurde praktisch keine Strahlung gemessen. Im Verbindungsgang zur Experimentierhalle erhöhte sich die Dosis bis über 200 mr. Direkt vor der Abschirmwand wurden einige kr gemessen.

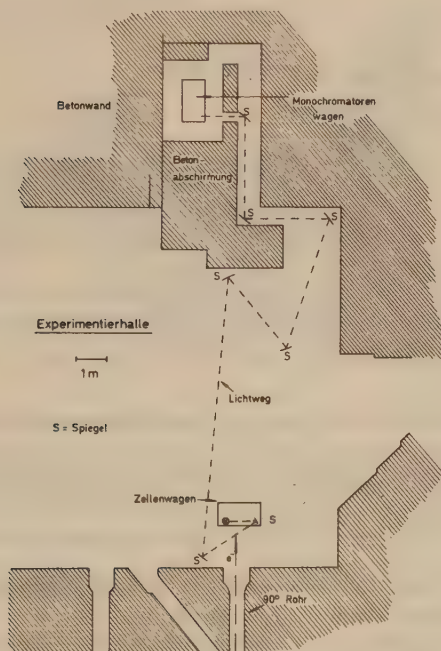
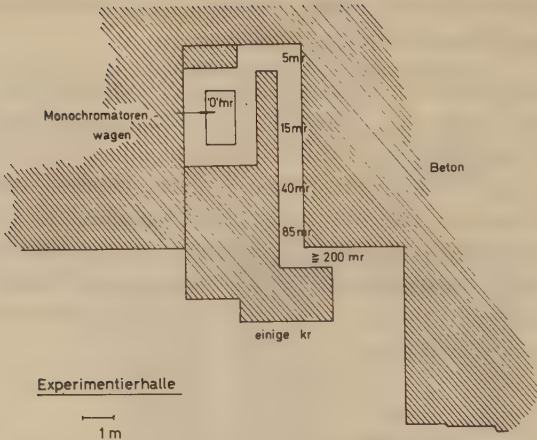


Abbildung 25 c Abschirmung des Monochromatorenwagens im Strahl fängerraum des 90° -Rohres.
Anordnung der beiden Wagen für Bestrahlung am 90° -Rohr.



Dosisverteilung bei Bestrahlung am 90° -Rohr mit Elektronen
(integrierte Dosis nach ca. 10^5 Impulsen)

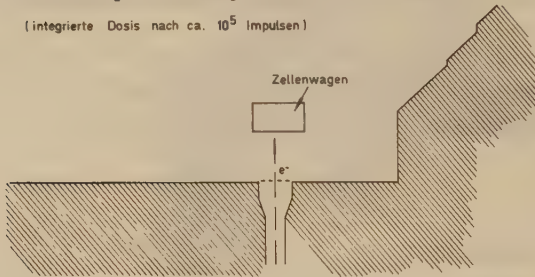


Abbildung 25 d Dosisverteilung in der Nähe des Monochromatorenwagens bei Bestrahlung am 90° -Rohr und einem Aufbau der Impulsradiolyseanlage wie in Abbildung 25 c.

Die Anordnung von Monochromatorenwagen und Zellenwagen bei der Bestrahlung am 50° -Rohr zeigt Abbildung 26.

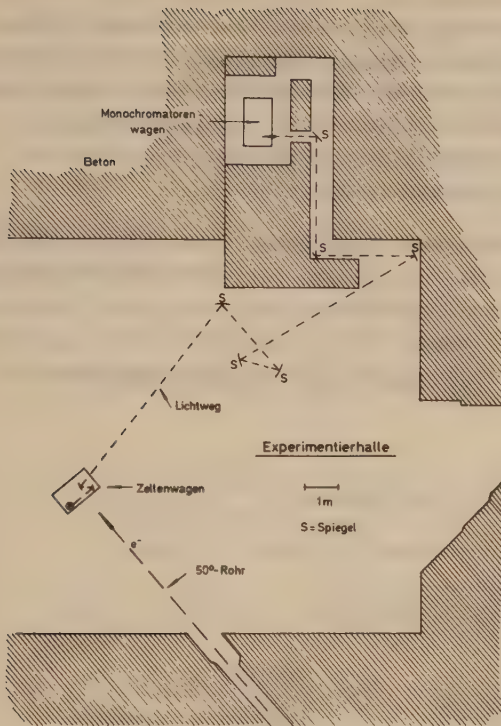


Abbildung 26

Wie auf Seite 28 erläutert, wurde die Bestrahlung am 50°-Rohr mit einer räumlichen Anordnung der beiden Wagen wie in Abbildung 26 zu allen Impulsradiolyseversuchen benutzt.

7. Monochromatorenwagen

Auf dem Monochromatorenwagen befinden sich zwei Monochromatoren, zwei Fotodetektoren und die zugehörigen Vorverstärker und Stromversorgungsgeräte, Linsen und Spiegel.

8. Monochromatoren

Auf dem Monochromatorenwagen wird das Analysenlicht über Spiegel und Linsen in die Monochromatoren gelenkt. Der eine Monochromator ist ein Quarzprismenmonochromator der Firma Zeiß (M4QIII), der andere ein Gittermonochromator der Firma Bausch & Lomb (High Intensity). In den Gittermonochromator gelangt

das Licht, wenn sich an dem in der Abbildung 27 mit H/S bezeichneten Platz ein Spiegel befindet. Ist dort eine Strahlenteilerplatte eingefahren, so gelangt etwa die Hälfte des Lichtes in jeden der beiden Monochromatoren. Sind sowohl Spiegel als auch Strahlenteilerplatte nicht im Strahlengang, so fällt das Licht in den M4QIII. Die Abbildung 27 läßt den Lichtweg auf dem Monochromatorenwagen erkennen.

Die eingezeichnete Fotodiode dient als vielseitiges Kontrollgerät. Sie gestattet bei rotierender 50 Hz-Unterbrecherscheibe eine genaue Messung des Lichtstromes und damit eine Überprüfung der Funktion von Lampe, Zelle (Blasenfreiheit?) und Lichtstrahlführung. Außerdem kann sie zu Triggerzwecken benutzt werden.

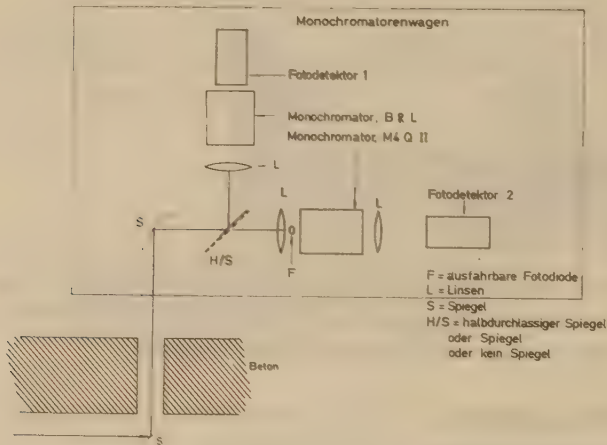


Abbildung 27 Lichtweg auf dem Monochromatorenwagen

Da bekannterweise die Dispersion von Quarzprismenmonochromatoren im roten Teil des optischen Spektralbereiches gering ist, muß dort durch eine sehr kleine Spaltblende gegebenenfalls für eine Begrenzung des durchtretenden Wellenlängenbereiches gesorgt werden. Für eine gleichmäßige Ausleuchtung des Fotodetektors werden in solchen Fällen Zylinderlinsen verwendet.

Bei Gittermonochromatoren ist der durchgelassene Wellenlängenbereich bei gleicher Spaltbreite über das ganze Spektralgebiet hinweg konstant. Dadurch ist die Intensität des austretenden Lichtes im Ultravioletten größer als bei dem Prismenmonochromator M4QIII. Nachteilig wirkt sich bei dem Monochromator "High Intensity" die Überlagerung verschiedener Ordnungen am Austrittsspalt aus, weswegen Filter verwendet werden müssen.

Eichkurven für beide Monochromatoren und deren Bedienungseinschub sind aus der Abbildung 28 zu entnehmen.

19" - Bedienungseinschub für beide Monochromatoren

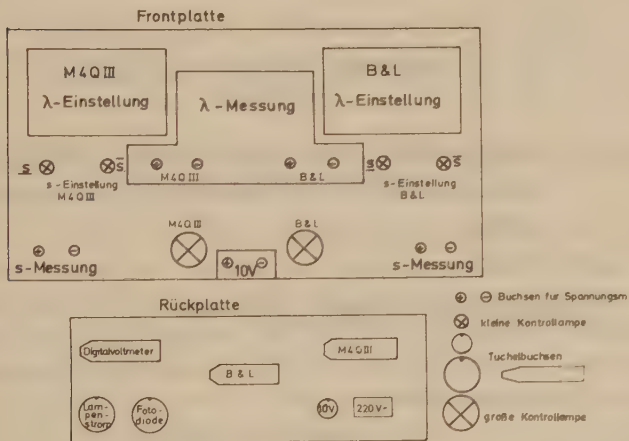


Abbildung 28 a Bedienungseinschub für Monochromatoren

Prismenmonochromator „M4Q III“ Zeiß

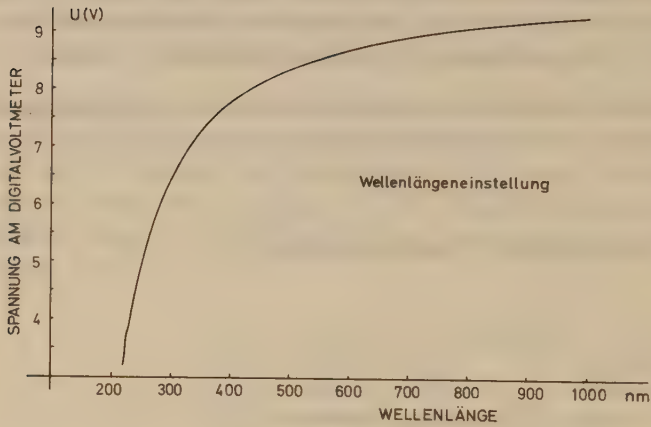


Abbildung 28 b Wellenlängeneinstellung für den M4QIII am Bedienungseinschub (Ablesung am Digitalvoltmeter)

Prismenmonochromator „M4Q III“ Zeiß

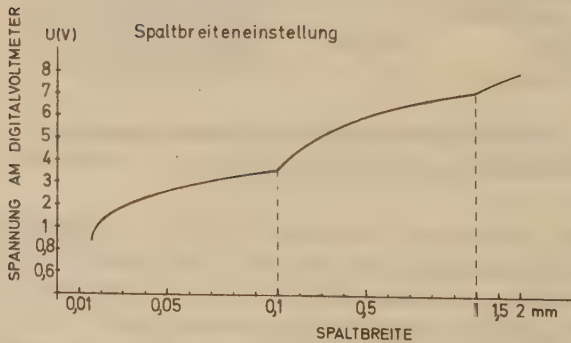


Abbildung 28 c Spaltbreiteneinstellung für den M4QIII am Bedienungseinschub (Ablesung am Digitalvoltmeter)

Gittermonochromator „High Intensity“ Bausch & Lomb

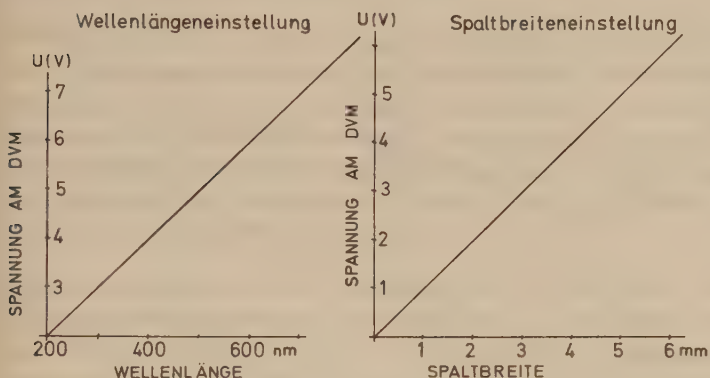


Abbildung 28 d Wellenlängen- und Spaltbreiteneinstellung
des Gittermonochromators

Impulsradiolyseversuche erfordern eine kontinuierlich regelbare Einstellung der zur Analyse verwendeten Wellenlänge des Lichtes am Monochromator, weil die nach Bestrahlung entstehenden Zwischenprodukte bei den verschiedensten Wellenlängen absorbieren können. Die kombinierte Anwendung zweier Monochromatoren gestattet eine schnellere Aufnahme von Absorptionsspektren bei kurzlebigen Zwischenprodukten und die gleichzeitige Verfolgung von deren Absorption bei zwei Wellenlängen.

9. Fotodetektoren

Aus später erörterten Gründen werden für Impulsradiolyseuntersuchungen als Fotodetektoren nur Fotosekundärelektronenvervielfacher benutzt. An der Fotokatode dieser Detektoren wird ein dem auffallenden Lichtstrom proportionaler Elektronenstrom erzeugt. Über mehrere Dynoden, an denen jeweils eine Vergrößerung des Elektronenstromes durch Sekundärelektronenemission erfolgt, wird das Signal der Fotokatode verstärkt.

Bei sehr schnellen Reaktionen kann die zur Analyse erforderliche zeitliche Auflösung der Nachweisapparatur durch die statistische Schwankung der Zahl der auf die Fotokatode treffenden Photonen begrenzt werden. Zur Demonstration dieser Tatsache dient die Abbildung 29.

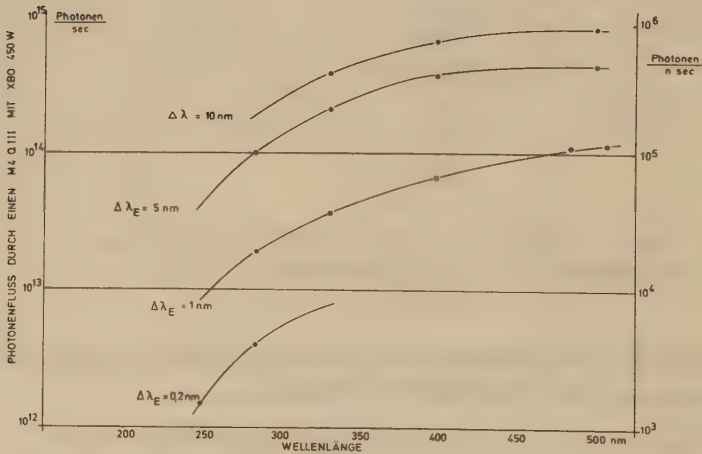


Abbildung 29 Fotonenfluß durch Monochromator M4Q.III bei verschiedenen Wellenlängen und 4 verschiedenen Halbwertsbreiten des austretenden Lichtes, wenn eine Xenonhochdrucklampe XBO 450 W als Analysenlampe dient.

Legt man einer Berechnung z. B. die Lampe XBO 450 W und den Monochromator M4Q.III zugrunde und berücksichtigt keine Absorptions- und Streuverluste in der Zelle und an Spiegeln und Linsen, verlangt man weiterhin eine Halbwertsbreite des durchtretenden Wellenlängenbereiches von 5 nm und eine Wellenlänge von 280 nm, so erhält man in 10^{-7} s etwa 10^7 Photonen am Fotodetektor. Die statistische Schwankung beträgt dann etwa $3 \cdot 10^3$ Photonen (Standardabweichung) und die relative Meßgenauigkeit etwa $3 \cdot 10^{-4}$. Transmissionsänderungen in der Größe einiger Promille des 100 %-Transmissionssignals wären dann noch gut nachweisbar.

Neben der statistischen Schwankung der Fotonenzahl begrenzt die Katodenempfindlichkeit die Meßgenauigkeit. Die Empfindlichkeit der Fotokatode der verwendeten Fotodetektoren sollte möglichst über einen breiten Wellenlängenbereich groß sein. S 20-Katoden erfüllen diese Forderung am besten.

Obwohl oft schon eine geringe Dynodenzahl zur Verstärkung des Katodenstromes ausreicht, wie Versuche mit den Fotosekundärelektronenvervielfachern der Type 6365 (Du Mont, 6stufig, Katode S 11) und der Type 7764 (RCA, 6stufig, Katode S 11) ergeben haben, wurde der universellen Einsetzbarkeit wegen ein elfstufiger Typ mit S 20-Katode und Quarzfenster gewählt, die Type 9558 Q von EMI (weiterhin als 9558 Q bezeichnet).

Die Spannungsversorgung des 9558Q ist so ausgelegt, daß durch die Spannungsteilerkette ein Querstrom von 20 mA fließt. Der Anodenstrom bleibt unter 1 mA, um eine thermische Schädigung der Dynoden und der Anode zu vermeiden. Ferngesteuert können die Spannung, die Zahl der zur Verstärkung benutzten Dynoden, der Anodenwiderstand und der Koppelkondensator geändert werden. Außerdem kann das Signal vom Anodenwiderstand auch gleichspannungsgekoppelt abgegriffen werden.

Vor der Auswahl des Fotodetektors müssen die an ihm gestellten Forderungen formuliert werden. Bei Impulsradiolyseuntersuchungen sollen die Fotodetektoren

1. eine hohe Empfindlichkeit in einem möglichst breiten Wellenlängenbereich besitzen (z. B. S20),
2. einen hohen Katodenstrom vertragen, damit bei kurzen Signalen die statistische Schwankung kleingehalten werden kann, und
3. ein gutes Frequenzverhalten zeigen, d. h. auch Signale mit kleinen Anstiegszeiten und kleinen Abfallzeiten unverzerrt übertragen.

Diese Anforderungen werden von vielen Fotosekundärelektronenvervielfachern, vielen Vakuumfotozellen und einigen Fotodioden erfüllt.

Nachfolgend sollen die bei einem Fotosekundärelektronenvervielfacher auftretenden Rauschquellen erläutert und ihr Einfluß auf die Signale abgeschätzt werden.

Am Fotosekundärelektronenvervielfacher treten auf:

- a) Schroteffekt,
- b) thermisches Rauschen (Dynoden, Katode),
- c) Widerstandsrauschen und
- d) statistische Schwankung des Verstärkungsfaktors.

Außerhalb des Detektors entsteht die statistische Schwankung der Zahl der eintreffenden Photonen und die Verstärkungsschwankung der angeschlossenen Elektronik.

a) Schroteffekt:

Es seien I_o = Fotostrom der Katode

e = Elementarladung = $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}$

v = Verhältnis von Signal zu Rauschen

Δf = Frequenzbereich des zu analysierenden Signals

$(\Delta i_o)^2$ = mittleres Rauschstromquadrat

Dann gilt $(\Delta i_{os})^2 = 2 e I_o \Delta f$

und $v = ((t/e) \cdot I_o)^{1/2}$.

Für $I_o = 10^{-6} \text{ A}$ und $\Delta f = 10^8 \text{ s}^{-1}$ folgen zum Beispiel bei 10^{-7} s Beobachtungszeit:

$$\begin{aligned} \frac{(\Delta i_{os})^2}{v} &= 3,2 \cdot 10^{-17} \text{ A}^2 \quad \text{und} \\ v &= 800 \end{aligned}$$

b) Thermisches Rauschen der Fotokatode und der Dynoden:

Der thermische Rauschstrom von Fotokatode und Dynoden wird nach der Richardson-Gleichung bestimmt:

Es bedeuten A = Konstante

T = absolute Temperatur

k = Boltzmann-Konstante = $1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/Grad}$

e = Elementarladung = $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}$

u = Austrittsspannung des Katoden- bzw. Dynodenmaterials

I_t = emittierter Strom von Katode bzw. Dynode

$(\Delta I_t)^2$ = mittlerer quadrat. therm. Rauschstrom

Es gilt die Richardson-Gleichung

$$I_t = A T^2 \exp(-eu/kT) \quad \text{und} \\ (\Delta I_t)^2 = 2 e I_t \Delta f.$$

Der Thermostrom bei einer üblichen Fotokatode beträgt bei Raumtemperatur etwa 10^{-15}A (Erfahrungswerte).

Mit $\Delta f = 10^8 \text{s}^{-1}$ ergeben sich dann für $(\Delta I_t)^2$ $1/2$ -Werte von der Größe 10^{-12}A .

Die Werte für $(\Delta I_t)^2$ bei den Dynoden liegen ähnlich ; sie werden aber nicht so verstärkt wie bei der Katode und können deshalb vernachlässigt werden.

c) Thermisches Rauschen der Widerstände:

Für diese Rauschkomponente gilt die Formel

$$(\Delta U_R)^2 = 4 k T R(f) \cdot \Delta f$$

mit $R(f)$ = Widerstand bei der Frequenz f , der rauscht

$(\Delta U_R)^2$ = mittlere quadratische Rauschspannung an R

Für $\Delta f = 10^7 \text{s}^{-1}$ ergibt sich eine thermische Rauschspannung

bei $R = 100 \text{ Ohm}$: $U_{tr} = 20 \cdot 10^{-6} \text{V}$

$R = 100 \text{ kOhm}$: $U_{tr} = 0,5 \text{ mV}$.

Das thermische Rauschen der Widerstände der Spannungsteilerkette beeinflusst den Verstärkungsfaktor des Sekundärelektronenvervielfachers nicht. Das thermische Rauschen des Anodenwiderstandes kann besonders bei großen Anodenwiderständen die gemessenen Signale beeinflussen.

Kombiniert man die unter a), b) und c) betrachteten Rauschursachen, so ergibt sich für eine Fotokatode mit Außenwiderstand

$$v = \frac{I_0}{(2e \Delta f (I_0 + I_t + 2kte^{-1} R^{-1}))^{1/2}}$$

und für eine Fotokatode mit nachgeschaltetem Sekundärelektronenvervielfacher und dem Verstärkungsfaktor G , wenn I_t gegen I_0 vernachlässigt wird:

$$v = \frac{G I_0}{(2 e \Delta f (G I_0 + 2 k T e^{-1} R^{-1}))^{1/2}}$$

Für $G > 2 k T e^{-1} R^{-1} I_0^{-1}$ kann das thermische Rauschen des Widerstandes R gegen die anderen Rauschquellen vernachlässigt werden,

d. h. bei $G \geq 500$ und $I_0 = 10^{-6} \text{ A}$ für $R = 100 \text{ Ohm}$

bei $G = 500$ und $I_0 = 10^{-6} \text{ A}$ für $R > 100 \text{ Ohm}$.

Das Signal/Rausch-Verhältnis für eine Fotokatode mit nachgeschaltetem Sekundärelektronenvervielfacher wächst dann, wenn das thermische Rauschen des Anodenwiderstandes vernachlässigt werden kann, proportional zu $(G)^{1/2}$.

Der Quotient aus den Signal/Rausch-Verhältnissen für eine Fotokatode mit und ohne Sekundärelektronenvervielfacher wächst für

$$2 k T e^{-1} I_0^{-1} R^{-1} G^{-1} \gg 1 \quad \text{proportional zu } G \quad \text{und für}$$

$$2 k T e^{-1} I_0^{-1} R^{-1} G^{-1} \ll 1 \quad \text{proportional zu } (G)^{1/2}.$$

Von der ersten Dynode kommt ein Beitrag zum Fotostrom i_{od} und zum thermischen Rauschstrom i_t . Ist d der Sekundärelektronenvervielfachungsfaktor der Dynoden, so folgt für v :

$$v = \frac{G (I_0 + I_{od} d^{-1})}{(2 e \Delta f (G I_0 + G i_{od} d^{-1}) + (G I_t + G i_t \cdot d^{-1}) s \frac{2 k T}{e R})^{1/2}}$$

Außerdem entsteht Rauschen durch die statistische Schwankung von d an den Dynoden. Bei einer Poissonverteilung der d -Werte je Dynode bringt ein $d=3$ 16 % Rauschvergrößerung und ein $d=4$ 23 % Rauschvergrößerung. Die Signale steigen aber um den Faktor d , so daß eine Vergrößerung des Signal/Rausch-Verhältnisses trotz der Schwankung von d eintritt.

Der störende Einfluß der Statistik der auf die Fotokatode treffenden Photonen und dadurch die Schwankung der Photonenemission an der Katode war schon vorher erläutert worden. Soweit es Lampen und Belastbarkeit der Fotokathoden zulassen, kann eine Erhöhung der Lichtintensität erfolgen.

Verstärkungsschwankungen der Verstärker sind durch die dort angewandte Schaltungstechnik weitgehend vermieden.

10. Übertragung des Absorptionssignals vom Fotodetektor zum Oszillografen

Am Anodenwiderstand des Fotosekundärelektronenvervielfachers liegt ein Spannungssignal an, dessen Größe eine eindeutige Funktion der Konzentration der absorbierenden Zwischenprodukte darstellt. Dieses Spannungssignal muß unverzerrt auf einen außerhalb der Experimentierhalle stehenden Oszillografen übertragen werden. Eine direkte Übertragung ohne Vorverstärkung des Signals ist nicht möglich, da der komplexe Widerstand des Übertragungskabels die Impulsform verzerren würde. Deshalb ist eine Impedanzwandlerstufe zwischen dem großen Anodenwiderstand (bis 50 kOhm) und die 50 Ohm-Leitung (40 m Koaxialkabel RG 9B/U) geschaltet. Die Eingangsimpedanz der Impedanzwandlerstufe ist wesentlich größer als der Anodenwiderstand.

Zur Impedanzwandlung werden ein Verstärker Typ 1121 der Firma Tektronix und ein Netzgerät der gleichen Firma Typ 127 mit maximal zwei Verstärkereinschüben (1A7A, W, 1A1, 1A2, L) eingesetzt. Die Ausgangswiderstände der Verstärker bzw. des Netzteiles betragen 93 Ohm bzw. 100 Ohm, und die Anpassung an das 50 Ohm-Kabel erfolgt mit Übergangsstücken minimalen Verlustes.

Anodenwiderstand und Koppelkondensator am Ausgang des Fotosekundärelektronenvervielfachers arbeiten als Differenzierglied, eine weitere RC-Schaltung zwischen der 50 Ohm-Leitung und dem Oszillografen als Integrierglied. Mit dem Differenzierglied können langsam schwankungen des Lampenstromes u. ä. ausgefiltert werden. Das RC-Integrierglied erlaubt eine Unterdrückung der Übertragung des hochfrequenten Rauschens auf den Oszillografen. Beide RC-Schaltungen zusammen arbeiten als Bandpassfilter (Abb. 31), mit dessen Hilfe das Signal/Rausch-Verhältnis erheblich verbessert werden kann.

Begrenzung der übertragenen Signalfrequenzen

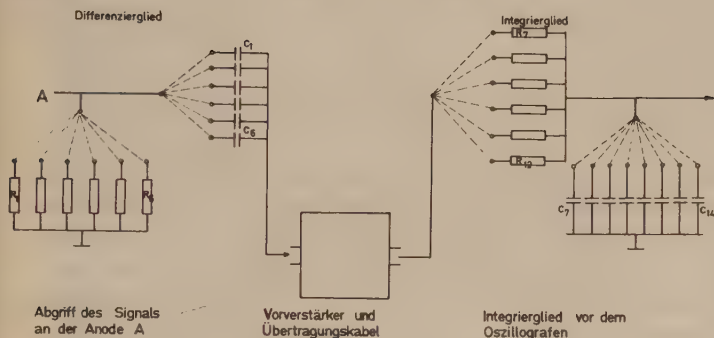


Abbildung 31 Begrenzung des übertragenen Frequenzbandes.
Die gestrichelt gezeichneten Verbindungen sind wahlweise herstellbar.

11. Oszillografen

An den Oszillografen werden die Absorptionssignale sichtbar gemacht. Fotos der Oszillografenbilder werden optisch vergrößert, nachgezeichnet und ausgewertet. Als Oszillografen werden zwei Elektronix-Oszillografen der Typen 556 und 549 verwendet.

Der Oszillograf 556 ist ein echter Doppelstrahloszillograf mit zwei unabhängigen Zeitbasissystemen. Dadurch ist es möglich, den gleichen einmaligen Vorgang - etwa den Anodenimpuls am Fotodetektor - bei nur einmaliger Belastung der Signalquelle mit zwei getrennten Zeitbasen darzustellen. Außerdem kann mit dem Oszillografen 556 der Absorptionsverlauf bei zwei Wellenlängen-Signale beider Fotodetektoren - gleichzeitig mit zwei verschiedenen Zeitbasen und y-Ablenkungen dargestellt werden, ebenso gleichzeitig der Verlauf der Absorption bei einer Wellenlänge und z. B. der Verlauf der Leitfähigkeit in der Zelle.

Der Oszillograf 549 ist ein Speicheroszillograf. Die obere Grenzfrequenz der speicherbaren Signale liegt bei 1-10 MHz, so daß nur langsame Absorptionssignale gut sichtbar gemacht werden können. Am gespeicherten Oszillografenbild kann, wenn z. B. nur die Amplitude der Absorption zur Ermittlung des Absorptionsspektrums des Zwischenproduktes gemessen werden soll, das jeweilige Absorptionssignal ausgewertet werden, ohne daß eine Fotografie angefertigt werden muß.

12. Bedienung der gesamten Impulsradiolyseanlage

Alle Teile der Apparatur auf dem Zellenwagen und dem Monochromatorenwagen, die Oszillografen, die Triggerelemente für den Linearbeschleuniger und die Registriereinrichtung für die Einstellparameter werden zentral auf einer im ersten Kellergeschoß des Beschleunigergebäudes gelegenen Rampe bedient. Bis auf Oszillografen und Digitalvoltmeter sind alle Bedienungseinschübe in zwei 19"-Schrankgestellen untergebracht, wie Abbildung 32 zeigt.

Zur Auswertung der Fotografien müssen alle Einstellparameter der Apparatur zum Zeitpunkt der Aufnahme bekannt sein. Alle Parameter werden deshalb ständig gemessen. Die Meßdaten sind am 19"-Schrankgestell im entsprechenden Einschub vorhanden. Von dort können sie auf ein Digitalvoltmeter (Marke Solartron) geschaltet werden. Zum Digitalvoltmeter gehören ein Meßstellenumschalter und eine programmierte Bereichsumschaltung und ein Tabellendrucker. Auf dem Tabellendrucker erscheinen die Werte aller eingestellten Parameter mit verschlüsselten Angaben über den Meßkanal und die Signalgröße. Bei der Auswertung der Impulsradiolyseabsorptionskurven gehört dann zu jedem Foto eine Druckerzeile mit den Einstellwerten für Lichtquellen, Optik, Monochromatoren, Multiplier, Verstärker, Bestrahlungszelle, Dosis, Temperatur usw.

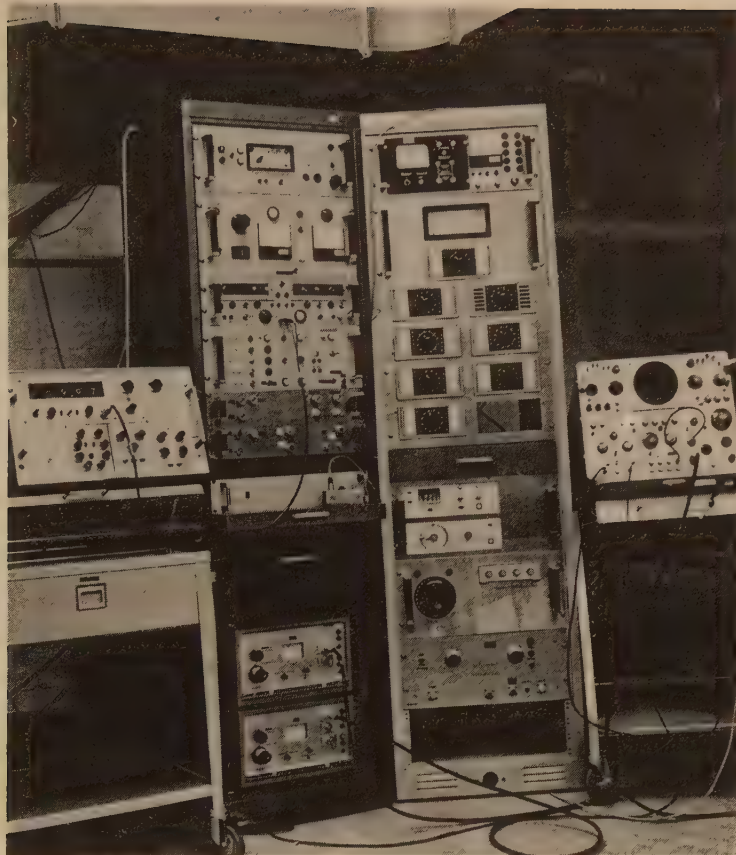


Abbildung 32 Bedienungsplatz für die Impulsradiolyseanlage im Strahlenzentrum Gießen

13. Destillationsanlage zur Gewinnung extrem reinen Wassers

Für Impulsradiolyseuntersuchungen mit wässrigen Lösungen ist die Reinheit des verwendeten Wassers sehr wesentlich. Das Wasser wird deshalb vor seiner Verwendung mehrfach destilliert. Dazu wurde eine Destillationsanlage erstellt, die auf Abbildung 33 gezeigt ist. Auf eine Vordestillationsstufe (Ionenaustauscher "Ministill") folgen zwei weitere Destillationsstufen zur Beseitigung von organi-

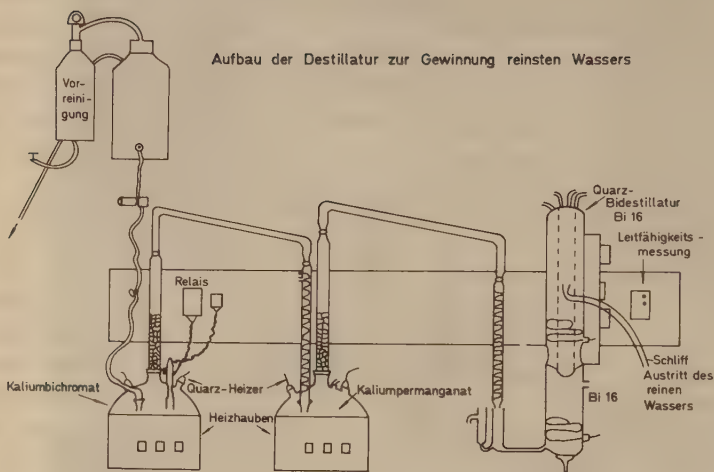


Abbildung 33 Wasserdestillationsanlage für Impulsradiolyseversuche

schen Verunreinigungen (Destillation in Kaliumbichromat- und Kaliumpermanganatlösung) und eine Quarzbidestillatur (Heraeus Bi 16). Das Destillieren erfolgt unter Argonatmosphäre. Sauerstoff und Kohlendioxyd werden so aus dem Wasser verdrängt.

Auf anorganische Verunreinigungen hin wird das Wasser in einer Leitfähigkeitsmeßzelle untersucht. Organische Verunreinigungen können nicht so einfach festgestellt werden. Oft bewirken schon geringste Konzentrationen ($10^{-9} M$) meßbare Veränderungen der Halbwertszeit hydratisierter Elektronen. Normalerweise kann die Reinheit des aus der Destillationsanlage gewonnenen Wassers von organischen Verbindungen erst bei den Impulsradiolyseversuchen festgestellt werden.

14. Begasung der untersuchten Flüssigkeit, Vorratsgefäße, Flüssigkeitswechsel in der Zelle

a. Begasung

Vor den Impulsradiolyseversuchen muß das Wasser noch einmal begast werden. Das geschieht auf einer Begasungsbank mit Argon, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff oder Stickoxydul, je nachdem, welche Reaktionen studiert werden sollen.

In speziellen Vorratsgefäßen kommt die zu untersuchende Flüssigkeit dann in die Experimentierhalle. Dort kann sie weiter begast werden.

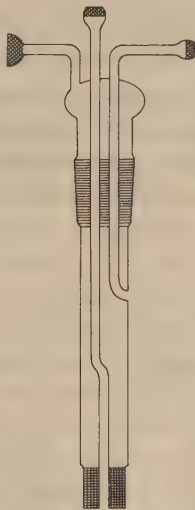


Abbildung 34 a
Begasungseinsatz
für Vorratsgefäße
mit NS 29-Schliff

Die Konstruktion der Begasungseinsätze ist in Abbildung 34 a gezeigt. Diese Form erlaubt es, ohne größere Umbauten von einer Begasung des Vorratsgefäßes zu einem Flüssigkeitswechsel in der Zelle überzugehen. Die Einsätze sind stabil. Es werden zwei Größen benutzt. Die kleinere Form gehört zu den Vorratsbehältern mit 0,5, 1 und 2 l Inhalt, die größere Form zu den Kolben mit 6 und 10 l Inhalt.

b. Vorratsgefäße

Die größeren Vorratsgefäße sind besonders für Experimente geeignet, bei denen eine große Menge gleicher Flüssigkeit zur Verfügung stehen muß. (Schon durch längeres Stehen von reinstem Wasser in verschiedenen Gefäßen traten Änderungen seiner Eigenschaften ein, die mit impulsradiolytischen Verfahren nachweisbar sind, etwa eine Änderung der Halbwertszeit des hydratisierten Elektrons.) - Das ist besonders bei Temperatur-Versuchen der Fall, aber auch bei Versuchsreihen, bei denen mehrere Parameter nacheinander getestet werden sollen.

c. Flüssigkeitswechsel in der Bestrahlungszelle

Über ein Duranglas-Rohrleitungssystem gelangt die Flüssigkeit durch Gasdruck in die Pulsradiolysezelle. Nach jedem Bestrahlungsimpuls wird die Flüssigkeit in der Zelle gewechselt. Dazu dient ein Flachhahn in der Ausflußleitung der Zelle, der fernbedient werden kann. Die Menge der beim Flüssigkeitswechsel verbrauchten Flüssigkeit kann gemessen werden. Abbildung 34 b zeigt den dafür benutzten Bedienungseinschub.

Bedienungseinschub für Probenflüssigkeitswechsel

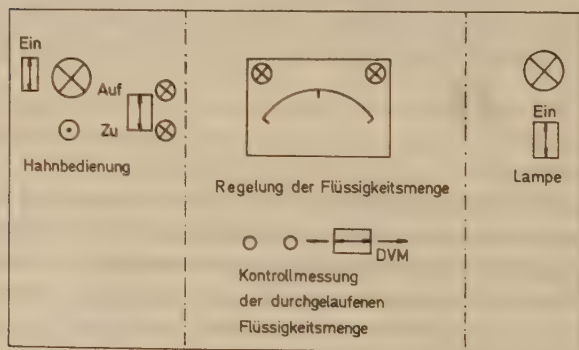


Abbildung 34 b

15. Temperaturregelung

Grundsätzlich verfährt man bei der Untersuchung impulsradiolytischer Vorgänge mit Hilfe der Absorptionsspektrometrie so, daß zuerst das Absorptionsspektrum der erzeugten Zwischenprodukte direkt nach der Bestrahlung registriert wird und danach der zeitliche Verlauf der Absorption bei charakteristischen Wellenlängen verfolgt wird. Aus der zeitlichen Änderung der Absorption ergibt sich die zeitliche Änderung der Konzentration des beobachteten Zwischenproduktes. Die Geschwindigkeit der Reaktionen, durch die die Zwischenprodukte mit sich selbst und anderen Reaktionspartnern verschwinden, hängt wesentlich von der Temperatur der Umgebung ab. Gelingt es, die Reaktionskonstanten der Zwischenprodukte als Funktion der Temperatur zu messen, so können die Anregungsenergien für die Reaktionen nach der Arrhenius-Formel bestimmt werden.

Anknüpfend an erste Impulsradiolyseversuche mit genauer Temperaturmessung in Manchester mit Dr. Ebert hat der Verfasser bei der beschriebenen Apparatur eine sehr genaue Temperaturregelung verwirklicht. Sowohl im Vorratsgefäß als auch in der Zellenhalterung sind Temperaturfühler angebracht, die zusammen mit drei Regelgeräten (Firma Haake TP 32, TP 43) eine genaue Temperatureinstellung ermöglichen. Ein weiteres Regelgerät (PG 11) gestattet es, die Flüssigkeit mit einem vorwählbaren Temperaturgradienten zu erwärmen oder abzukühlen. Die Regelung der Temperatur kann über ein weiteres Gerät (Firma Ultrakust) kontrolliert werden. Temperaturkontrollmeßstellen befinden sich nicht nur im Vorratsgefäß und vor und hinter der Zelle, sondern auch an verschiedenen Punkten des Rohrleitungssystems (vgl. Abbildung 35). Mit dieser Anlage ist es möglich, sehr genaue Temperaturmessungen der untersuchten Flüssigkeit vorzunehmen und dadurch Messungen der Aktivierungsenergie viel genauer und schneller als vordem möglich durchzuführen.

Der Beschreibung der Impulsradiolyseapparatur in vorstehendem Abschnitt soll im nächsten Abschnitt eine Darstellung der angewandten Tests und danach der durchgeführten Messungen folgen.

Temperaturmessung und Temperaturregelung
für Vorratsgefäß und PR-Zelle

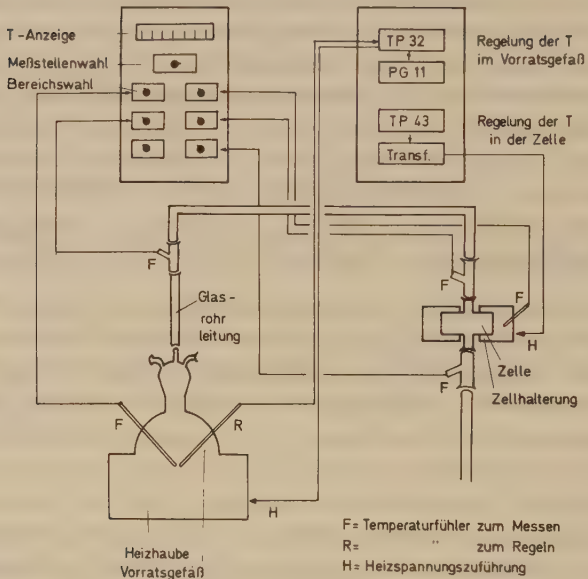


Abbildung 35 Schematischer Aufbau der Temperaturregelung für Vorratsgefäß und Bestrahlungszelle

V. Test der Impulsradiolyseapparatur und Versuche

Alle Funktionsgruppen der fertigen Impulsradiolyseapparatur wurden einzeln getestet. Eichkurven für die Stromdetektoren, Lichtquellen, Monochromatoren, Temperaturmeßgeräte und weitere Teile der Gesamtanlage liegen vor und sind zu einem großen Teil aus den Abbildungen im vorigen Abschnitt zu entnehmen.

A. Test des Frequenzverhaltens der Übertragungselektronik

1. Zeitkonstanten der Bauteile

Noch nicht demonstriert wurde das Frequenzverhalten der Impulsübertragung. Der Fotosekundärelektronenvervielfacher Type 9558 Q ermöglicht die Beobachtung von Signalen mit Anstiegszeiten unter 10^{-8} s ("time spread" $1,6 \cdot 10^{-8}$ s). Anodenwiderstand und Parallelkapazität begrenzen die Zeitkonstante bei der Auskopplung des Anodensignals ebenfalls nicht weiter (Anodenwiderstände ab 100 Ohm). Damit ist das Frequenzverhalten der Verstärker und der Übertragungskabel ausschlaggebend.

Der Vorverstärker 1121 hat eine Anstiegszeit von $2 \cdot 10^{-8}$ s, die Ausgangsverstärker am Netzgerät 127 erlauben Anstiegszeiten von $2 \cdot 10^{-8}$ s bis $4 \cdot 10^{-8}$ s. In den Oszillografen 556 und 549 befinden sich Verstärkereinschübe, die Anstiegszeiten von 20 - 40 ns (W), 30 ns (1A1), 15 ns (1A2) und 300 ns (1A7A) besitzen.

2. Frequenzverhalten von Verstärkern und Übertragungskabel

Das Frequenzverhalten der Verstärkerelektronik und der Übertragungskabel wurde mit Hilfe eines Rechteckgenerators getestet. In den Abbildungen 36 a und 36 c sind die aus diesem Generator stammenden Signale zu sehen, wie sie bei direktem Anschluß an den Einschub 1A1 im Oszillografen 556 auf dessen Bildschirm erscheinen (für Impulsfolgefrequenzen von 10^5 Hz und 10^6 Hz). Da keine ideale Anpassung vorliegt, sind die Signale nicht rechteckig. In den Abbildungen 36 b und 36 d sind Signale zu sehen, die bei gleichen Impulsfolgefrequenzen vom gleichen Generator auf dem Bildschirm des Oszillografen 556 mit dem Einschub 1A1 erzeugt wurden, wenn der Generator in der Experimentierhalle stand und das Signal zwischen Anodenwiderstand und Vorverstärkereingang eingespeist wurde.

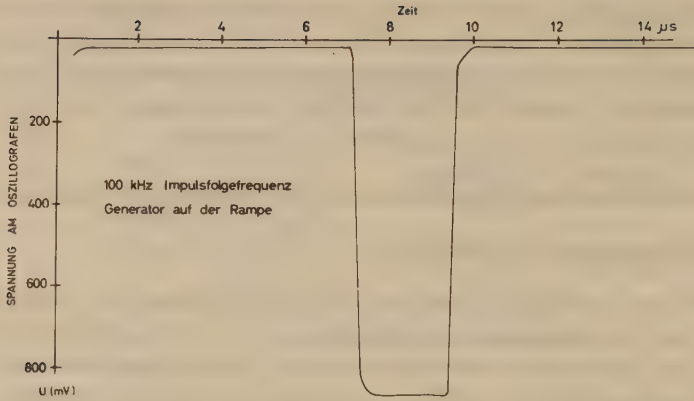


Abbildung 36 a Test des Frequenzverhaltens (vgl. Text)

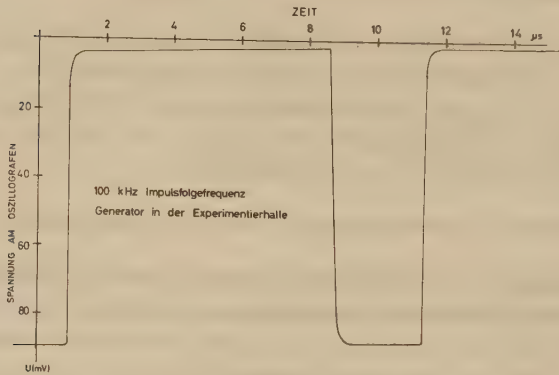


Abbildung 36 b Test des Frequenzverhaltens (vgl. Text)

Die Oszillografenbilder unterscheiden sich bei 100 kHz nicht meßbar und bei 1 MHz nur unwesentlich.

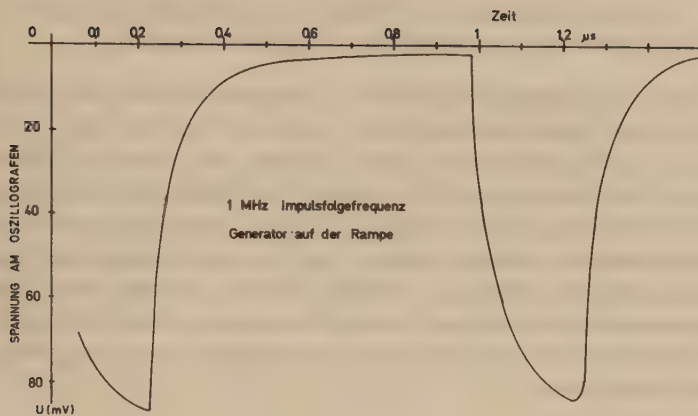


Abbildung 36 c Test des Frequenzverhaltens (vgl. Text)

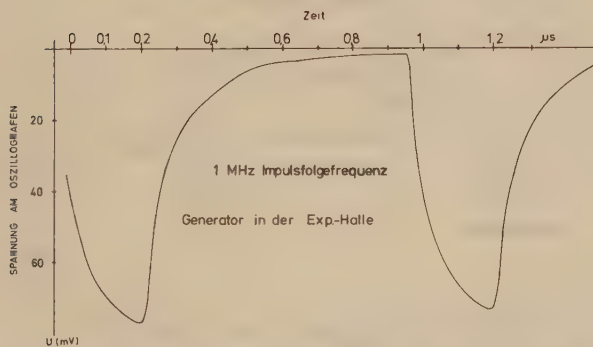


Abbildung 36 d Test des Frequenzverhaltens der Vorverstärker und Impulsübertragungskabel (vgl. Text)

Eine genaue Analyse des Frequenzverhaltens von Verstärkerelektronik und Übertragungskabel wurde nicht angestellt, weil die Anforderungen, die an die Nachweisgeräte gestellt wurden, als erfüllt

betrachtet werden können. Bei Anstiegszeiten von weniger als 10^{-7} s sind Vorgänge mit Halbwertszeiten in der gleichen Größe analysierbar.

3. Test der Verstärker zusammen mit dem Fotodetektor

Ein Test der Verstärkerelektronik mit vorgeschaltetem Fotodetektor wurde in der Weise durchgeführt, daß ein Teil des Dauerlichtes kurzzeitig unterbrochen wurde. Dazu dienten ein Schnellschleifgerät mit 45 000 Umdrehungen pro Minute und eine Druckluftturbine mit 120 000 Umdrehungen pro Minute. Bedingt durch die relativ langen Umdrehungszeiten dieser Geräte, die Vierkantprismen und Spiegel im optischen Strahlengang drehten, konnte hierbei zwar nicht das Frequenzverhalten bei sehr hohen Frequenzen, wohl aber die Empfindlichkeit der Anlage demonstriert werden. Abbildung 37 a zeigt den Testaufbau.

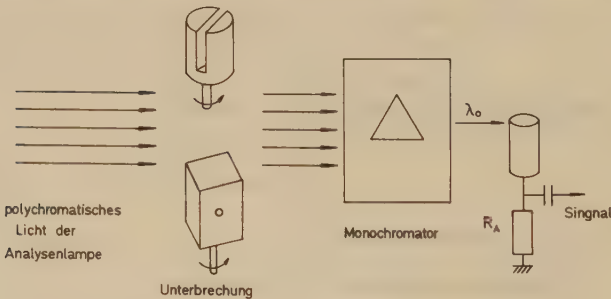


Abbildung 37 a Testaufbau zur kurzzeitigen Unterbrechung eines Teiles des Lichtstrahles. Die zur Unterbrechung des Lichtes dienenden Bauteile sind sehr vergrößert gezeichnet. Sie sind in Wirklichkeit so klein, daß bei einigen Tests weniger als das 10^{-4} fache des Lichtes unterbrochen wurde.

In Abbildung 37 b ist die Übertragung eines langsamen und großen Signales demonstriert - Signalamplitude ca. 2 % des Dauersignals -, in Abbildung 37 c die Übertragung eines wesentlich kleineren Signales - Signalamplitude ca. 0,003 % des Dauersignals -.

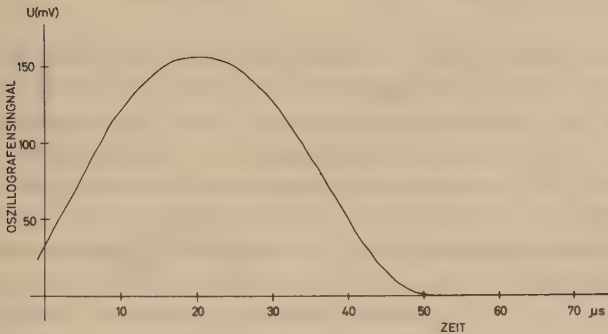


Abbildung 37 b Signal am Oszillografen, erzeugt durch kurzzeitige teilweise Unterbrechung eines Dauerlichtsignals (8V Dauersignal)

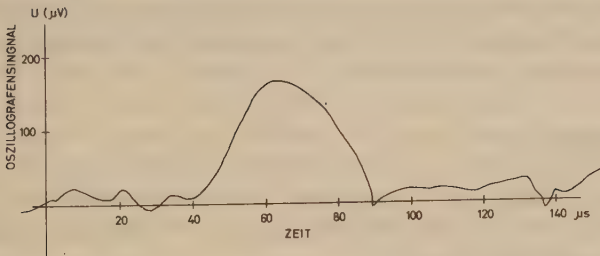


Abbildung 37 c Signal am Oszillografen, erzeugt wie das Signal in Abb. 37 b durch Unterbrechung eines wesentlich kleineren Teiles des Dauerlichtes (8V Dauersignal)

Abbildung 37 d zeigt ein Signal mit ca. $5 \cdot 10^{-6}$ s Anstiegszeit und ca. 0,005 % Amplitude vom Dauersignal.

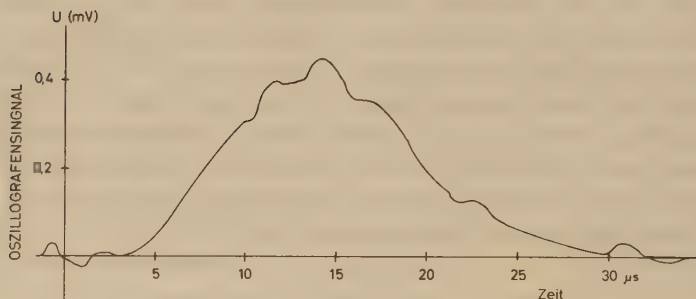


Abbildung 37 d Signal am Oszillografen, erzeugt wie das Signal in Abb. 37 b durch Unterbrechung eines Teiles des Dauerlichtes

Ein Profil des Elektronenimpulsstromes war schon in der Abbildung 25 b wiedergegeben worden. Das dort abgebildete Profil gibt genau wie die in den Abbildungen 36 und 37 gezeigten Registrierkurven einen Eindruck von dem übertragenen Frequenzbereich. Die Gesamtimpulsdauer betrug $2 \cdot 10^{-6}$ s. Die Struktur des Impulses ist noch gut zu erkennen.

B. Rauschsignalgröße

Nachstehend ist eine Tabelle angegeben, die das Rauschen des Signals am Oszillografen bei voller Lichtintensität und bei ausgeschalteter Analysenlampe angibt.

Tabelle: Rauschsignalgröße in % des Vollichtsignals

a) Analysenlampe	$f = 50 \text{ Hz}$	: 0,04
ausgeschaltet :	$f \geq 1 \text{ kHz}$	: 0,0015
	$f \geq 10 \text{ kHz}$	: 0,0007
b) Vollichtbe-	$f = 50 \text{ Hz}$	: 0,5
leuchtung	$f \geq 1 \text{ kHz}$	: 0,15

Der Einfluß der 50 Hz-Komponente ist sehr groß. 50 Hz-Rauschen entsteht wesentlich durch die Restmodulation des Analysenlichtes der Xenonlampe über deren Stromversorgungsgerät. Bei Benutzung der Projektorenlampen ist diese Komponente sehr viel kleiner, weil die Stabilisierung der Versorgungsspannung für diese Lampen besser ist. Durch passende Wahl der RC-Zeiten der Integrier- und Differenzierkreise hinter den Fotodetektoren kann das Rauschen erheblich verkleinert werden. Davon wird bei Impulsradiolyseuntersuchungen regelmäßig Gebrauch gemacht.

C. Meßgenauigkeit bei Langzeituntersuchungen

Obwohl der Vorteil der beschriebenen Impulsradiolyseuntersuchungsapparatur gerade in der Möglichkeit, Kurzzeitreaktionen zu verfolgen liegt, wurde sie - wie in Abschnitt V.D beschrieben wird - auch zu bestimmten Langzeituntersuchungen eingesetzt. Dabei wurden die Effekte vieler Einzelimpulsbestrahlungen summiert, was durch die Verwendung eines Integriergliedes direkt vor dem Eingang des Oszillografen möglich war. Das verwendete Integrierglied ist, wie in Abbildung 38 a angegeben, dimensioniert. Es gestattete eine Genauigkeit von 10^{-4} bei Absorptionsmessungen, wie anhand der Abb. 38 b, in der das Verschwinden des 100 %-Lichtsignals nach Abschaltung der Analysenlampe verfolgt wird, ersichtlich ist.

Integrierglied $R \cdot C = 10^{-1} \text{ s}$

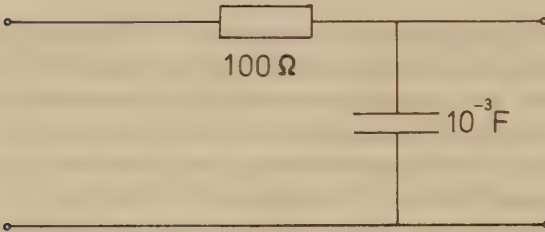


Abbildung 38 a Integrierglied zur Summation der Langzeitabsorptionseffekte vieler Einzelimpulsbestrahlungen

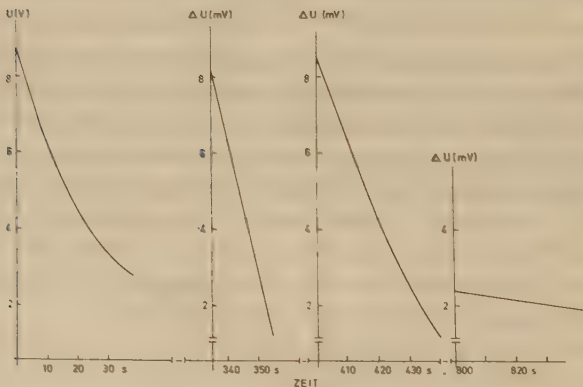
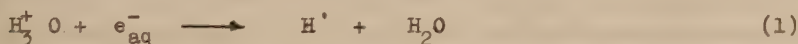


Abbildung 38 b Verschwinden des Vollichtsignals am Oszillografen nach Abschaltung der Analysenlampe bei Zwischenschaltung des Integriergliedes nach Abb. 38 a
Spannungsänderung in den ersten 30 s und 350 s, 420 s und 820 s nach Abschaltung der Lampe.

1. Untersuchungen am Eisensulfatdosimetersystem

1. Das untersuchte System

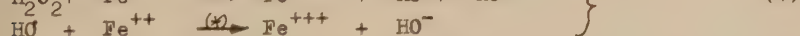
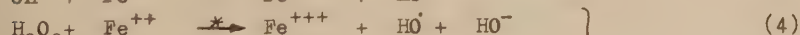
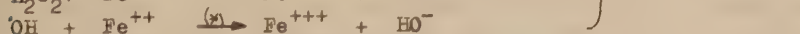
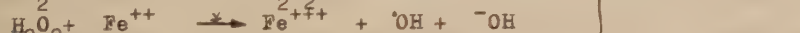
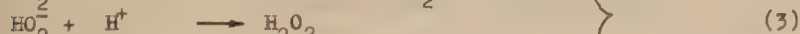
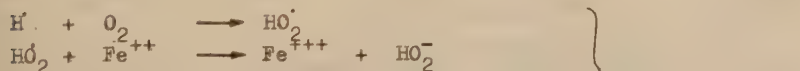
Als Testobjekt für Impulsradiolyseversuche mit der beschriebenen Apparatur wurde die Eisensulfatdosimeterlösung nach Fricke gewählt (FeSO_4 in 0,8n H_2SO_4). Die primären Bestrahlungsprodukte $\text{H}^\bullet$, $\text{HO}^\bullet$ und e^-_{aq} ($\text{H}^\bullet$ -Radikal, $\text{HO}^\bullet$ -Radikal und hydratisiertes Elektron) werden in dieser Dosimeterlösung in stark saurem Medium ($\text{pH} = 1$) erzeugt. Die hydratisierten Elektronen reagieren in einem solchen Medium unmeßbar schnell mit H^+ -Ionen nach Gleichung (1):



und erzeugen $\text{H}^\bullet$ -Radikale. Reaktion (1) verläuft so schnell, daß noch nicht das Spektrum des e^-_{aq} nach Bestrahlung der Lösung beobachtet werden konnte. Die G-Werte in einer Eisensulfatlösung nach Fricke für Strahlung geringer LET (schnelle Elektronen, Gammastrahlung, Röntgenstrahlung) sind nach Fricke und Hart (46)

$$G(\text{H}^\bullet) = 3,7 \quad G(\text{HO}^\bullet) = 2,92 \quad G(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,78.$$

In der Dosimeterlösung laufen Reaktionen nach den Gleichungen (2) bis (4) nach Bestrahlung ab:



Die mit * gekennzeichneten Reaktionen laufen langsam ab, mit einer Halbwertszeit in der Größe 14 s.

Während der einige Minuten nach Bestrahlung meßbare G-Wert für Fe^{+++} sich aus Gleichung (5) zu 15,6 errechnen läßt, ist der G-Wert für Fe^{+++} bei Ausschluß der langsamen Reaktionen, also direkt nach der Bestrahlung, nur 6,62 nach Gleichung (6):

$$G(\text{Fe}^{+++}) = 2 G(\text{H}_2\text{O}_2) + G(\text{HO}^\bullet) + 3 G(\text{H}^\bullet) = 15,6 \quad (5)$$

$$G_s(\text{Fe}^{+++}) = G(\text{H}^\bullet) + G(\text{HO}^\bullet) = 6,62 \quad (6)$$

Durch schnelle Reaktionen wird ca. 60 % der Fe^{+++} -Ionen erzeugt, durch langsame Reaktionen der restliche Teil.

2. Versuche mit Elektronenpulsen

Für erste Versuche bot das Eisensulfatdosimetersystem die Möglichkeit, mit dem vorher beschriebenen Integrierglied die Effekte vieler Einzelimpulse zu summieren und auf diese Weise auch am 90° -Rohr Versuche durchzuführen. Abbildung 38 c bringt eine Aufnahme mit 100 Hz Impulsfolgefrequenz.

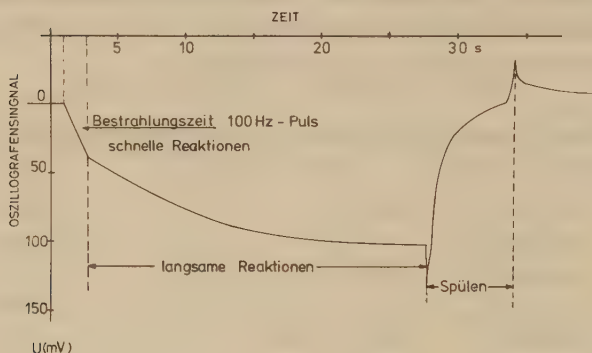


Abbildung 38 c Absorptionsverlauf bei Bestrahlung einer FeSO_4 -Lösung mit einem 100 Hz-Elektronenpuls am 90° -Rohr
Wellenlänge: 304 nm Monochromator: M4QIII

Die Absorption bei 304 nm nimmt zuerst entsprechend der Zeitkonstante des Integriergliedes und danach entsprechend der Reaktionsgeschwindigkeit der mit * gekennzeichneten Reaktionen in Gleichung (3) und Gleichung (4) zu. Nach Ausbildung der Absorption wurde die Flüssigkeit in der Impulsradiolysezelle gewechselt. Durch Turbulenz

und das Auftreten von Luftblasen entsteht bei Beginn und Ende der Spülperiode eine nicht einer Exponentialfunktion folgende Änderung der Transmission.

Die Abbildung 38 d zeigt das Entstehen der Absorption von Fe^{+++} nach mehreren 25 Hz-Pulsen. Die Pulse wurden mit 1-2 s Pulsdauer gegeben, beginnend zu den Zeitpunkten 0,5 s, 4,5 s, 7,5 s und 10 s entsprechend der Zeitskala in Abbildung 38 d. Die Absorptionen addieren sich wie zu erwarten.

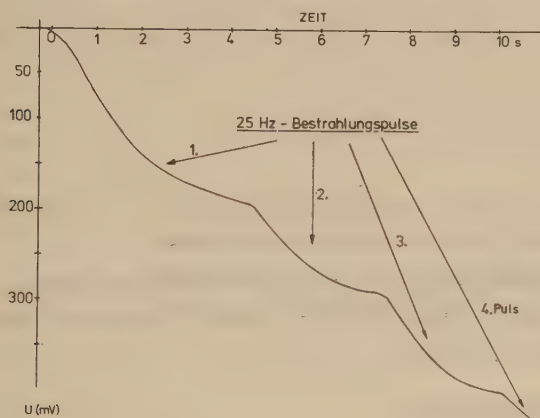


Abbildung 38 d Absorption von Fe^{+++} nach mehreren 25 Hz-Pulsen

In Abbildung 38 e ist das Anwachsen der Absorption bei gleicher sonstiger Einstellung nach einem 6 Hz-Puls von ca. 10 s Dauer zu sehen.

Am 90° -Rohr konnte zwar die Absorption von Fe^{+++} nach Bestrahlung mit Elektronenpulsen gemessen werden, die Elektronenstrahlimpulsgröße reichte dort aber für Einzelimpulsuntersuchungen nicht aus, wie schon in Abschnitt III dieser Arbeit erläutert wurde.

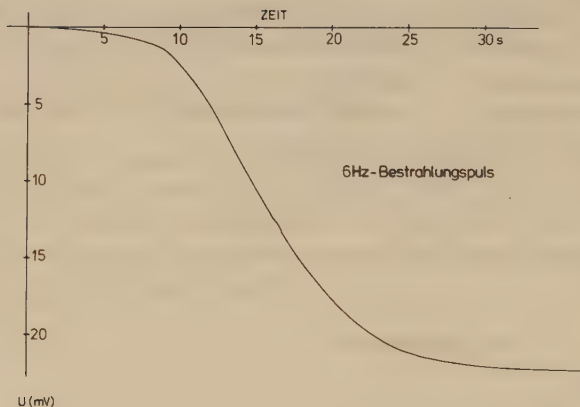


Abbildung 38 e Absorptionsverlauf bei 304 nm nach Bestrahlung mit einem 6 Hz-Puls am 90°-Rohr in einer Fricke-Dosimeterlösung.

3. Einzelimpulsradiolyseversuche

Einzelimpulsradiolyseuntersuchungen waren erst am 50°-Rohr möglich. Die Ausbildung der Absorption von Fe^{+++} bei 304 nm in 0,8 n H_2SO_4 -Lösung nach einem Einzelimpuls zeigt die Abbildung 39 a bei Gleichspannungskopplung vom Fotodetektor direkt auf den Oszillografen. Abbildung 39 b entstand bei Wechsellspannungskopplung vom Fotodetektor auf den Oszillografen. Bei einer wesentlich schnelleren Zeitablenkung auf dem Oszillografen (10^{-4} s/cm statt 1 s/cm wie in Abb. 39 a) wurde nur der erste schnelle Teil der Reaktionen nach Gleichung (2) und Gleichung (3) sichtbar gemacht.

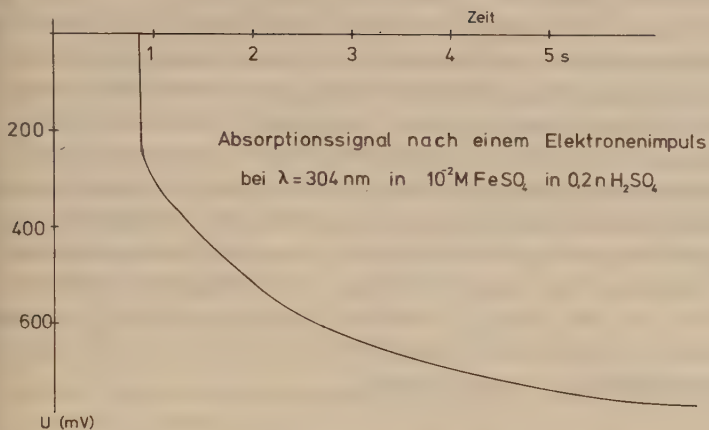
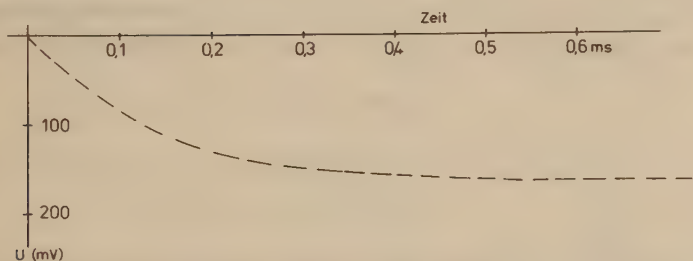


Abbildung 39 a Einzelimpulselektronenbestrahlung
Absorptionsverlauf in einer Lösung wie in Abb. 38
Wellenlänge 304 nm, Monochromator M4QIII (DC-Kopp-
lung vom Fotodetektor auf den Oszillografen)



schneller erster Teil des Absorptionssignals von Abb. 39a

Abbildung 39 b Erster schneller Teil des Absorptionssignals der
Abbildung 39 a
(AC-Kopplung vom Fotodetektor auf den Oszillo-
graphen)

Das Absorptionsspektrum des Fe^{+++} -Ions - Abbildung 4o zeigt den Extinktionsverlauf einer Fe^{+++} -Ionen-haltigen Lösung -, das in der eben beschriebenen Dosimeterlösung nach Bestrahlung gebildet wird, ist hinreichend bekannt und auch nach üblichen Dauerbestrahlungsversuchen zu messen. Darum wurde die FeSO_4 -Dosimeterlösung auch als erstes Testobjekt gewählt. Die Versuchsreihe mit der FeSO_4 -Dosimeterlösung demonstriert, daß sowohl Kurzzeitmessungen als auch Langzeituntersuchungen mit der beschriebenen Apparatur durchgeführt werden können. Außerdem wurde gezeigt, daß trotz der Verwendung des Monochromators M4QIII, der in dem Wellenlängenbereich bei 300 nm bereits eine vergleichsweise hohe Dispersion aufweist (vgl. IV D 8), und der relativ schwachen Quantenausbeute der Xenorhochdrucklampe in diesem Wellenlängenbereich (vgl. IV D 5) Impulsradiolyseuntersuchungen möglich sind.

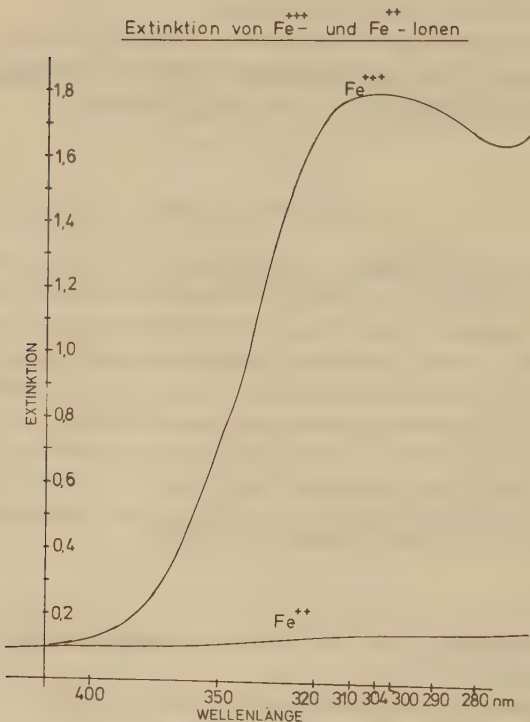


Abbildung 4o
Extinktion von
 Fe^{+++} - und Fe^{++} -
Ionen gemessen mit
einem registrie-
renden Fotometer

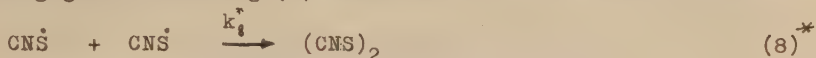
E. Untersuchungen an KCNS-Lösungen

1. Das untersuchte System

Nach Impulsbestrahlung einer Lösung von Kaliumthiocyanat in Wasser bei neutralem pH und in 0,1-normaler Schwefelsäure (begast mit Argon oder O₂) kann das Absorptionsspektrum des Radikations (CNS)₂⁻ gemessen werden. ADAMS (47) hatte 1964 erstmals eine Absorption mit einem Maximum bei 500 nm nach Impulselektronenbestrahlung von KCNS-Lösung beobachtet. Er schrieb diese Absorption dem Radikal CNS[•] zu und erklärte die Bildung des CNS[•]-Radikals nach Gleichung (7)

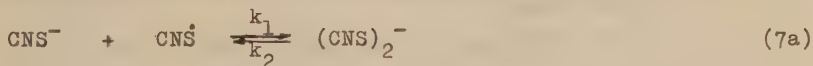


durch Elektronenübertragung vom CNS⁻-Ion auf das HO[•]-Radikal. Der molare Extinktionskoeffizient des Radikals CNS[•] bei 500 nm wurde von ihm mit $7,1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die Absorption bei 500 nm nahm relativ langsam und bei pH 7 wie bei einer Reaktion zweiter Ordnung gemäß Gleichung (8) ab:



mit einer Reaktionskonstanten $2 k_8^* = 2,9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -

BAXENDALE (48) + (49) konnte 1967 zeigen, daß auf die Reaktion nach Gleichung (7) mit $k_7 = 2,8 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ein anderer Verlauf der Reaktion als nach Gleichung (8) eintritt. Er ersetzte die Zerfallsreaktion (8)* durch die Reaktion nach Gleichung (7 a).



und bestimmte k_1 zu $7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
und k_2 zu $3,4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Für das Abklingen der Absorption setzte er Gleichung (8) an



Als Beweis dienten Baxendale der Verlauf der Absorption und der Einfluß der Ionenstärke in der Lösung auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

2. Impulsradiolyseversuche

In Abbildung 41 ist der Verlauf der Absorption nach einer Impulsbestrahlung von $2,5 \cdot 10^{-2}$ molarer KCNS-Lösung in $0,1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ nach O_2 -Begasung zu sehen. Die Kurve spiegelt das Entstehen und das Abklingen der Absorption bei 500 nm gemessen wider.

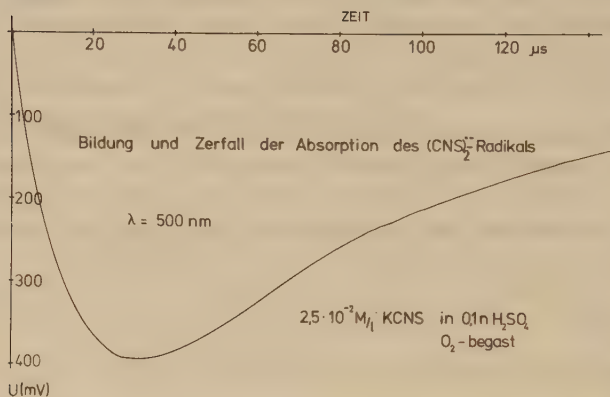
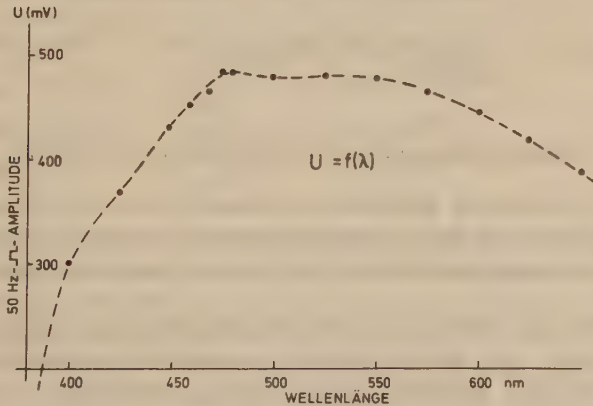
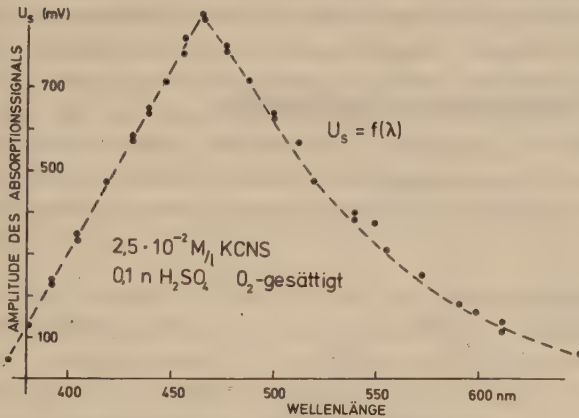


Abbildung 41 Absorptionsverlauf nach Elektronenimpulsbestrahlung von KCNS ($2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$) in $0,1 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ am 50° -Rohr
Wellenlänge: 500 nm , Monochromator: M4QIII

3. Das Absorptionsspektrum des Zwischenprodukts $(\text{CNS})_2^-$

Die Abbildung 42 zeigt, wie sich die Höhe der Absorption bei gleicher Bestrahlungsdosis ändert, wenn am Monochromator unterschiedliche Wellenlängen für die Analyse eingestellt werden. Aus einer Meßreihe, welche die maximale optische Dichte der Absorptionssignale als Funktion der Wellenlänge des zur Registrierung benutzten Analysenlichtes, normiert auf gleiche Dosis unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit der Fotodetektoren und der Bandbreite der Monochromatoren sowie der spektralen Verteilung der Lampenemission

Abbildung 42 oben: Amplitude des Absorptionssignals am Oszillografen in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Analysenlichtes



unten: Amplitude des Dauerlichtsignals (gemessen mit der 50 Hz-Unterbrecherscheibe) bei gleicher Einstellung am Monochromator und geringerer Nachverstärkung des Signals zwischen Fotodetektor und Oszillograf.

und der Reflexionseigenschaften der Spiegel bestimmt, kann das Absorptionsspektrum des Radikals $(\text{CNS})_2^{\bullet-}$ ermittelt werden. Eine solche Meßreihe liegt dem in Abbildung 43 wiedergegebenen Absorptionsspektrum des Radikals $(\text{CNS})_2^{\bullet-}$ zugrunde.

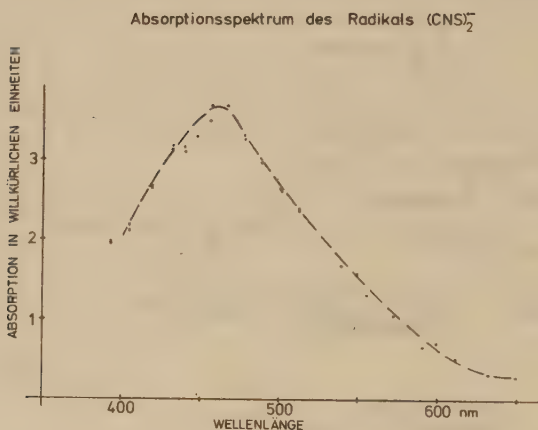


Abbildung 43 Absorptionsspektrum des Radikals $(\text{CNS})_2^{\bullet-}$

In Abbildung 43 liegt das Maximum der Absorption bei 465 nm. ADAMS (47) gab 1964 als Wellenlänge maximaler Absorption 500 nm an, 1965 (50) 480 nm; GROSSWEINER (51) 473 nm im Jahre 1957.

Das in Abbildung 43 gezeigte Absorptionsspektrum des Radikals $(\text{CNS})_2^{\bullet-}$ weist bei 465 nm ein deutlich ausgeprägtes Maximum auf. Dennoch kann die Abweichung des Absorptionsmaximums von den bislang in der Literatur angegebenen Werten zwischen 475 nm und 500 nm noch nicht als signifikant bezeichnet werden, weil die Halbwertsbreite des auf den Fotodetektor fallenden Analysenlichtes bei der Ermittlung des Absorptionsspektrums etwa 15 nm betrug. Ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge über 475 nm kann aber ziemlich sicher ausgeschlossen werden.

4. Ermittlung von "Aktivierungsenergien"

Während das Absorptionsspektrum des bei Bestrahlung von KCNS in wässriger Lösung entstehenden Zwischenproduktes in schwefelsaurer Lösung ermittelt wurde, ist für die Messung der Abhängigkeit der Halbwertszeiten der Reaktion (8) und damit mittelbar für die Bestimmung der "Aktivierungsenergie" dieser Reaktion eine neutrale Lösung gewählt worden. In einer neutralen Lösung ist die Reaktion, die für das Verschwinden der Absorption verantwortlich ist, zweiter Ordnung und kann mit Gleichung (8) beschrieben werden. In saurem Medium treten Abweichungen von der zweiten Ordnung auf, die auf konkurrierende Reaktionen zurückgeführt werden können (47), (49).

In den Abbildungen 44 a bis d sind Oszillografenaufnahmen vom Verschwinden der Absorption des $(\text{CNS})_2^{\bullet-}$ -Radikalions nachgezeichnet wiedergegeben. Die Aufnahmen erfolgten bei verschiedenen Temperaturen und einer Wellenlänge von 500 nm. Es ergeben sich folgende Halbwertszeiten für die Absorption:

$$\text{bei } 27,6^\circ\text{C} : T_{1/2}(0) = 128 \cdot 10^{-6} \text{ s}$$

$$\text{bei } 33,0^\circ\text{C} : T_{1/2}(0) = 120 \cdot 10^{-6} \text{ s}$$

$$\text{bei } 69,2^\circ\text{C} : T_{1/2}(0) = 58 \cdot 10^{-6} \text{ s}$$

$$\text{bei } 79,0^\circ\text{C} : T_{1/2}(0) = 43 \cdot 10^{-6} \text{ s}$$

Für einen größeren Temperaturbereich sind in der Abbildung 45 die Anfangs-Halbwertszeiten für das Verschwinden der Absorption des $(\text{CNS})_2^{\bullet-}$ -Radikalions nach Gleichung (8) bei einer Versuchsreihe eingetragen. Die Bestrahlungsdosis war bei allen Experimenten gleich groß. Alle Punkte wurden mit der gleichen Vorratslösung ermittelt, so daß keine Korrekturen für unterschiedliche Wasserqualität angebracht werden müssen.

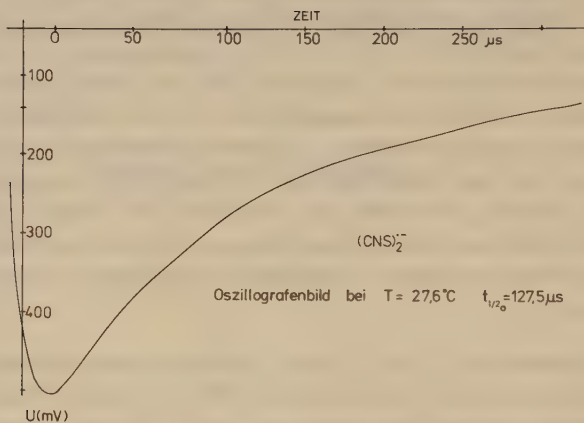


Abbildung 44 a Absorption durch $(\text{CNS})_2^-$ in 10^{-4} M/l KCNS nach Elektronenimpulsbestrahlung bei $27,6^\circ\text{C}$ Lösungstemperatur

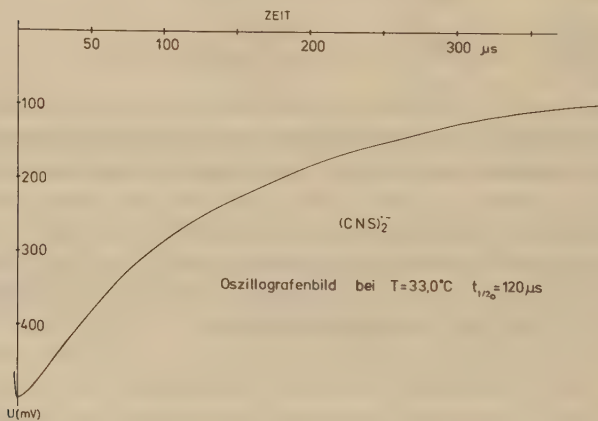


Abbildung 44 b Absorption durch $(\text{CNS})_2^-$ in 10^{-4} M/l KCNS nach Elektronenimpulsbestrahlung bei einer Lösungstemperatur von $33,0^\circ\text{C}$

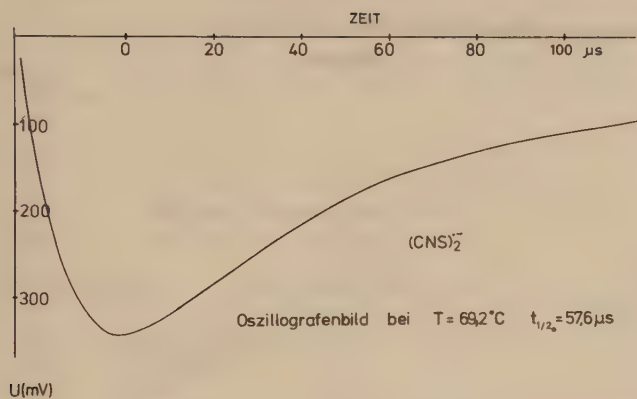


Abbildung 44 c Absorption durch $(\text{CNS})_2^{\bullet-}$ in 10^{-4} M/l KCNS nach Elektronenbestrahlung bei einer Lösungstemperatur von $69,2^\circ\text{C}$

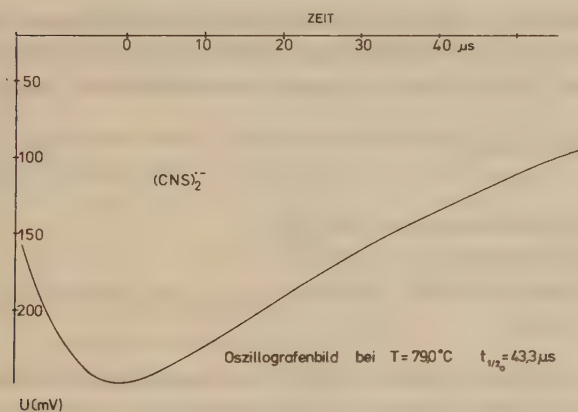


Abbildung 44 d Absorption durch $(\text{CNS})_2^{\bullet-}$ in 10^{-4} M/l KCNS nach Elektronenimpulsbestrahlung bei einer Lösungstemperatur von $79,0^\circ\text{C}$

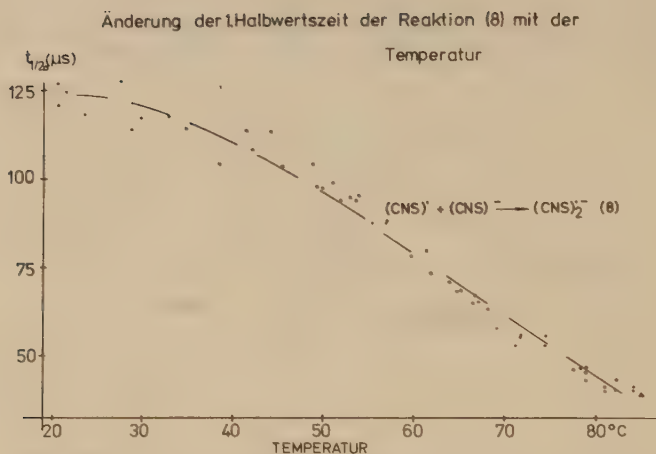


Abbildung 45 Anfangs-Halbwertszeit der Reaktion nach Gleichung (8) als Funktion der Lösungstemperatur

Bei Reaktionen zweiter Ordnung kann die Reaktionskonstante nach der Formel (9) errechnet werden, wenn die Reaktion zwischen zwei Partnern mit äquimolarer Anfangskonzentration ($C_A = C_B = C$) stattfindet.

$$k = \frac{1}{c \cdot T_{1/2}} \quad (9)$$

mit k = Reaktionskonstante ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)

$T_{1/2}$ = Halbwertszeit der Reaktion (s)

c = Konzentration der Partner (M/l) zum Startpunkt der Reaktion.

c in Gleichung (9) wird aus der Größe der Absorption und dem Extinktionskoeffizienten bestimmt. Zur Ermittlung der Halbwertszeit $T_{1/2}$ wird grafisch der Logarithmus der Absorption gegen die Zeit aufgetragen, wie aus der Abbildung 46 folgt.

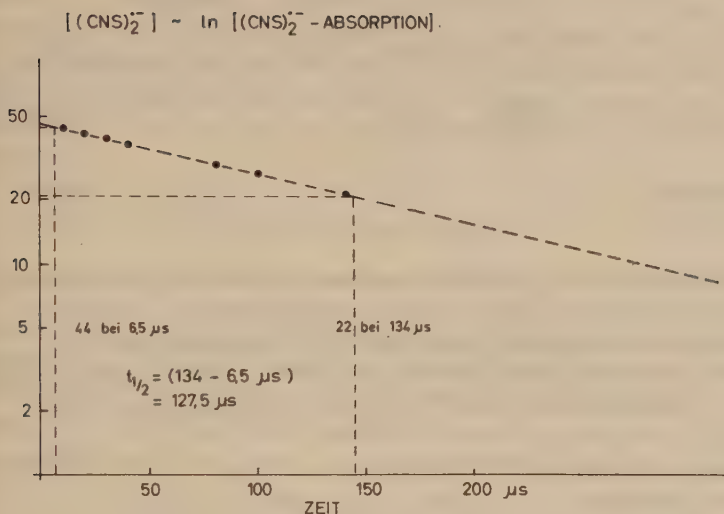


Abbildung 46 Grafische Bestimmung der Halbwertszeit eines Zwischenproduktes nach Impulsbestrahlung

Nach Kenntnis der Halbwertszeit und der Konzentration des Zwischenproduktes kann die Reaktionskonstante nach Gleichung (9) errechnet werden.

Die Bestimmung der "Aktivierungsenergie" für die Reaktion (8) erfolgt gemäß dem Arrhenius-Gesetz (10):

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (10)$$

mit k = Reaktionskonstante

T = absolute Temperatur ($^{\circ}\text{K}$)

R = Gaskonstante = $8,314 \cdot 10^7 \text{ erg}/(\text{Grad} \cdot \text{M})$
 $= 1,986 \text{ cal}/(\text{Grad} \cdot \text{M})$

E = Aktivierungsenergie

Aus der Arrhenius-Formel (10) folgen die Gleichungen (11) bis (13):

$$\ln k = - \frac{E}{R T} + \ln A \quad (11)$$

$$(\ln k) = \frac{-E}{R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \quad (12)$$

$$R \cdot \frac{\Delta (\ln k)}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} = E \quad (13)$$

Die Anregungsenergie ergibt sich also aus dem Anstieg der Geraden $\Delta (\ln k) = \Delta (\Delta (1/T))$. Ist die Anfangskonzentration c in Gleichung (9) für alle Meßpunkte einer Meßreihe konstant, was bei gleicher Dosis für alle Meßpunkte vorausgesetzt werden kann, so ist $k^* = (T_{1/2})^{-1}$ proportional zu k^* . Folglich gilt Gleichung (14):

$$(\ln k^*) = (\ln k^*) - (\ln d) \quad (14),$$

wobei d eine Konstante ist. In Gleichung (13) ist also $\Delta (\ln k^*)$ durch $\Delta (\ln k^*)$ ersetzbar und umgekehrt.

Eine Darstellung von $\ln k^* = (T_{1/2})^{-1}$ gegen die reziproken Werte der absoluten Temperatur liegt der Abbildung 47 zugrunde.

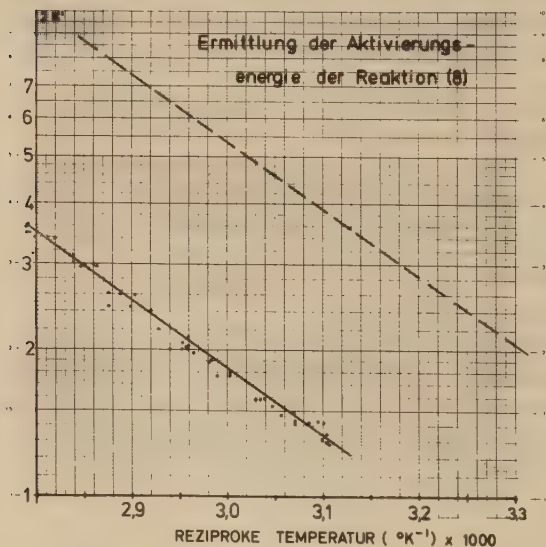


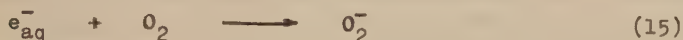
Abbildung 47

Für alle Meßpunkte in der Abbildung 47 war die Bestrahlungsdosis gleich. Die Meßpunkte liegen auf einer Geraden, aus deren Anstieg sich die Anregungsenergie ergibt. Die gestrichelte Linie in der Abbildung 47 geht aus der ausgezogenen Geraden durch Parallelverschiebung hervor und gibt die Abhängigkeit der Reaktionskonstante k als Funktion der reziproken absoluten Temperatur wieder.

F. Nachweis des hydratisierten Elektrons

1. Primäre Bestrahlungsprodukte in Wasser

Reinstes Wasser, in der Vielfachdestillationskolonne frisch hergestellt und mehrere Stunden mit Argon (99,99 %) begast, diente als weiteres Untersuchungs- und Testobjekt. Nach längerer Argonbegasung ist im Wasser kein Sauerstoff zum Zeitpunkt der Bestrahlung vorhanden. Sauerstoff würde anderenfalls nach der Reaktion (15)



mit einer Reaktionskonstante $k_{15} = 1,9 \cdot 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ mit den hydratisierten Elektronen reagiert haben und die Beobachtung des Absorptionsspektrums des hydratisierten Elektrons und seiner Reaktionen wäre verhindert worden.

Die möglichen Reaktionen des hydratisierten Elektrons in Wasser sind aus der umseitig folgenden Tabelle ersichtlich, in der auch die Reaktionskonstanten des hydratisierten Elektrons mit in reinstem Wasser nach Bestrahlung vorhandenen Zwischenprodukten und mit Wasser aufgeführt sind.

Tabelle der Reaktionen des e_{aq}^- in sauerstofffreiem Wasser (modifiziert nach (46)).

Reaktion	Reaktionskonstante ($M^{-1}s^{-1}$)
$e_{aq}^- + H_2O \longrightarrow H^\cdot + HO^\cdot$	15
$e_{aq}^- + e_{aq}^- \longrightarrow H_2 + 2OH^\cdot$	$5 \cdot 10^9$
$e_{aq}^- + H^\cdot \longrightarrow H_2 + HO^\cdot$	$3 \cdot 10^{10}$
$e_{aq}^- + HO^\cdot \longrightarrow HO^-$	$3 \cdot 10^{10}$
$e_{aq}^- + H_3O^+ \longrightarrow H^\cdot + H_2O$	$2,3 \cdot 10^{10}$
$e_{aq}^- + H_2O_2 \longrightarrow HO^\cdot + HO^-$	$1,3 \cdot 10^{10}$
$e_{aq}^- + H_2 \longrightarrow$ keine Reaktion	

Bei Impulsbestrahlung entsteht das hydratisierte Elektron in einer Konzentration von etwa einigen $10^{-6} M$, wenn die Bestrahlungsdosis einige 10^3 rad beträgt. Die Konzentration der Radikale $H^\cdot$, $HO^\cdot$ und die Konzentration der molekularen Bestrahlungsprodukte H_2 und H_2O_2 liegen in der gleichen Größe. Es ist verständlich, daß, falls Sauerstoff im Wasser vorhanden ist, die Reaktion (15) die in der obigen Tabelle angeführten Reaktionen unterdrücken wird. In sauerstofffreiem Wasser verschwindet das hydratisierte Elektron über Reaktionen nach obiger Tabelle und Reaktionen mit restlichen Verunreinigungen. In extrem reinem Wasser kann, wenn für eine Beseitigung aller Elektronenscavenger gesorgt wird - z. B. durch Vorbestrahlung des Wassers mit geringen Dosen (vgl. (52)) - eine Halbwertszeit für das Verschwinden der Absorption durch e_{aq}^- bis zu $0,6 \cdot 10^{-3} s$ erreicht werden.

2. Absorptionsmessung des hydratisierten Elektrons

Bei normalen Vorkehrungen - Dreifachdestillation, Argon-Begasung - erreicht man eine Halbwertszeit bei Raumtemperatur zwischen $10^{-5} s$ und $10^{-4} s$. Ein Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Absorption des hydratisierten Elektrons in reinstem Wasser ist in der Abbildung 48 angegeben.

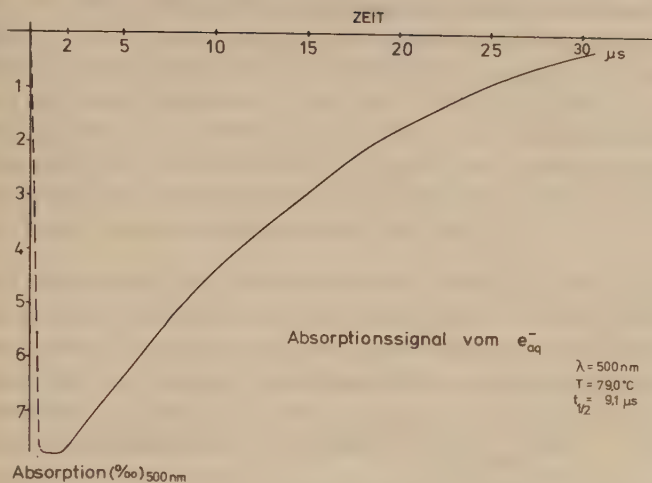


Abbildung 48 Absorptionssignal vom hydratisierten Elektron, aufgenommen am 50⁰-Rohr nach Elektronenimpulsbestrahlung von reinem Wasser bei 79,0⁰C
 Wellenlänge: 500 nm Monochromator: MQIII
 Halbwertszeit: $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}$
 Maximalabsorption: 0,8 % des Vollichtes

Man erkennt die Ausbildung der Absorption in weniger als einer Mikrosekunde. Nach Ende des Impulses beginnt der Abfall der Konzentration des hydratisierten Elektrons und damit der Absorption. Eine so genaue Messung der Halbwertszeit bei hohen Temperaturen, wie sie mit der beschriebenen Apparatur möglich ist, bedarf bei den üblichen Impulsradiolyse-Untersuchungen einer ganzen Meßreihe.

Auf die gleiche Weise, wie schon in Abschnitt V, 3. am Beispiel des Radikalions $(\text{CNS})_2^{\cdot-}$ erklärt, wurde das Absorptionsspektrum des hydratisierten Elektrons ermittelt. Es ist in Abbildung 49 gezeigt.

Absorptionsspektrum des hydratisierten Elektrons

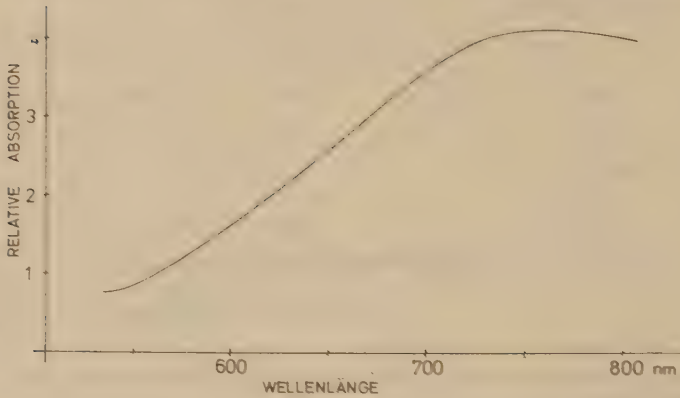


Abbildung 49 Absorptionsspektrum des hydratisierten Elektrons
ermittelt nach Impulselektronenbestrahlung am 50°-
Rohr bei Zimmertemperatur.
Analysenlampe XBO 450 W, Monochromator: M4QIII

Das so erhaltene Absorptionsspektrum der Abbildung 49 stimmt mit
den bisher veröffentlichten Absorptionsspektren des hydratisier-
ten Elektrons überein.

VI. Zusammenfassung

Mit der Entdeckung des hydratisierten Elektrons wurde seine Bedeutung als einfachstes reduzierendes Gebilde für die Chemie erkannt. Da das hydratisierte Elektron im roten Teil des optischen Spektralbereiches eine intensive Absorption hervorruft, ist es relativ gut zu beobachten. So fand man, daß hydratisierte Elektronen nicht nur durch Bestrahlung wäßriger Lösungen mit ionisierender Strahlung erzeugt werden, sondern auch in der Photochemie und -biologie eine wichtige Rolle spielen.

Alle Reaktionen des hydratisierten Elektrons erfolgen so schnell, daß normale chemische Nachweismethoden nur indirekte Aussagen über deren Ablauf erlauben. Das direkte Studium des hydratisierten Elektrons und seiner Reaktionen ist nur möglich, wenn es durch Bestrahlung mit Impulsen, deren Dauer klein ist im Vergleich zu den Reaktionszeiten des e_{aq}^- , erzeugt wird.

Die Impulsradiolyse bietet diese Möglichkeit. Ihre zeitliche Auflösung liegt heute bei etwa 10^{-9} s. Sie erlaubt eine Beobachtung schneller Reaktionen, insbesondere der primären Prozesse der chemischen Kinetik durch einen sehr kurzzeitigen Eingriff in das im stationären Gleichgewicht befindliche untersuchte System und ermöglicht so einen Einblick in die elementaren Vorgänge, die sich bei Anwendung üblicher Untersuchungsmethoden dem Beobachter entziehen. Seit den Impulsfotolyseversuchen von PORTER haben derartige Methoden zunehmend an Beachtung gewonnen. Ihre Wichtigkeit ist durch die Verleihung des Nobelpreises 1967 für Arbeiten auf diesem Gebiet deutlich unterstrichen worden (51).

Im Institut für Biophysik der Universität Gießen am Strahlencentrum Gießen wurde die Planung von Impulsradiolyseversuchen besonders im Hinblick auf die Untersuchung der Primärreaktionen nach Bestrahlung in biologischem Material in Angriff genommen. Ein erster Plan, die zeitliche Auflösung beim absorptionspektrometrischen Nachweis von Zwischenprodukten nach Impulsbestrahlung von 10^{-7} s (1965) auf besser als 10^{-8} s zu drücken, war schon im Sommer 1966 überholt, als THOMAS und HART (26) auf dem Internationalen Kongreß für Strahlenforschung in Cortina über eine von ihnen in Argonne erreichte zeitliche Auflösung von besser als 10^{-9} s berichteten.

Daraufhin wurde - nach Vorarbeiten des Verfassers in den Paterson Laboratories in Manchester - bei der Konstruktion der beschriebenen Anlage zur Untersuchung impulsradiolytischer Vorgänge besonders auf eine sehr genaue Temperaturregelung und eine gleichzeitige Analyse bei zwei Wellenlängen Wert gelegt.

Große Schwierigkeiten bereitete die Anpassung an den 65 MeV - Elektronenlinearbeschleuniger des Strahlencentrums. Eine solche Anpassung wurde bislang nur in Gießen durchgeführt, Impulsradiolyse mit Linearbeschleunigern ist nur bis zu einer Elektronenenergie von 14 MeV vorher üblich gewesen.

Die hohe Elektronenendenergie bietet Vorteile - größere Eindringtiefe in die zu untersuchende Lösung -, erschwert aber den Aufbau einer Nachweisapparatur. Besonders schwierig gestaltete sich die Abschirmung der Fotodetektoren und Vorverstärker, die innerhalb der Experimentierhalle aufgestellt werden mußten.

In der vorliegenden Arbeit wird die konstruktive Lösung der entstandenen Probleme und die erstellte Apparatur beschrieben. Die Vorzüge der Impulsradiolyseuntersuchungsanlage des Strahlencentrums Gießen anderen bislang existierenden Anlagen gegenüber sind

1. der durch die weitgehende Fernsteuerung und automatische Registrierung fast aller Einstellparameter sehr geringe Informationsverlust,
2. die Möglichkeit, Absorptionsverläufe gleichzeitig bei zwei Wellenlängen zu verfolgen,
3. die genaue Temperaturregelung der untersuchten Flüssigkeit im Vorratsgefäß und in der Bestrahlungszelle, die eine schnelle Ermittlung der Aktivierungsenergie von Kurzzeitreaktionen gestattet, und
4. die sehr flexible Gestaltung der Lichtführung, die zusammen mit der hohen Elektronenenergie eine Benutzung sehr unterschiedlich geformter Bestrahlungszellen zuläßt.

Die Arbeitsweise bei Impulsradiolyseuntersuchungen (einschließlich der Verwendung von Strahlungsimpuls-Folgen zur besseren Registrierung bei Langzeiteffekten (als Pulsradiolyse bezeichnet)) mit der errichteten Anlage zur spektrometrischen Analyse von Kurzzeitvorgängen nach Impulsbestrahlung demonstrieren Versuche an Eisensulfatlösungen, Kaliumthiocyanatlösungen und an Wasser.

Das Absorptionsspektrum des Radikalions $(\text{CNS})_2^{\cdot-}$ wird einer Nachprüfung unterzogen und die Lage des Absorptionsmaximums zwischen 460 und 470 nm festgestellt.

Die sehr genaue Temperaturregelung, die Begasung der untersuchten Flüssigkeit im Vorratsgefäß und vor allem die Möglichkeit, alle Versuche mit der gleichen Vorratslösung auszuführen (keine unterschiedlichen Korrekturen für verschiedene Lösungsverunreinigungen) ermöglichten eine genauere Bestimmung der Aktivierungsenergie der Zerfallsreaktion des Radikalions $(\text{CNS})_2^{\cdot-}$, als bislang bei Impulsradiolyseuntersuchungen üblich. Die Leistungsfähigkeit der Anlage wurde damit ausgezeichnet belegt.

Schrifttumsverzeichnis

- (1) O. RISSE in Strahlentherapie 34, 578 (1929)
- (2) H. FRICKE + E. R. BROWNSKOMBE in Phys. Rev. 44, 240 (1933)
- (3) P. GUNTHER + L. HOLZAPFEL in Zeits. Phys. Chem. 44B, 374 (1939)
- (4) A. O. ALLEN in Disc. Farad. Soc, 12, 79 (1952)
- (5) N. F. BARR + A. O. ALLEN in J. Phys. Chem. 63, 928 (1959)
- (6) J. H. BAXENDALE + G. HUGHES in Zeits. Phys. Chem. Ffm 14, 306 (1958)
- (7) J. L. MAGGEE in Ann. Rev. Phys. Chem. 12, 389 (1961)
- (8) R. L. PLATZMANN in Nat. Acad. Sci.-Nat. Counc. Publ. Nr. 305 (1953) p. 34
- (9) J. WEISS in Nature 186, 751 (1960)
- (10) G. STEIN in Disc. Farad. Soc. 12, 227 (1952)
- (11) J. P. KEENE in Nature 197, 47 (1963)
- (12) E. J. HART + J. W. BOAG in J. Am. Chem. Soc. 84, 4090 (1962)
- (13) J. W. BOAG + E. J. HART in Nature 197, 45 (1963)
- (14) K. SCHMIDT + W. L. BUCK in Science 151, 70 (1966)
- (15) G. CZAPSKI + H. A. SCHWARZ in J. Phys. Chem. 66, 471 (1962)
- (16) E. COLLINSON + F. S. DAINTON + D. R. SMITH + S. TAZUKI in Proc. Chem. Soc. 140 (1962)
- (17) F. S. DAINTON + W. S. WATT in Proc. Roy. Soc. London A, 275, 447 (1963)
- (18) M. S. MATHESON + J. RABANI + S. GORDON + E. J. HART in J. Am. Chem. Soc. 85, 1375 (1963)
- (19) J. L. DYE in Scient. Amer. 216, 76 (1967)
- (20) G. LEPOUTRE + M. J. SIENCO eds. "Metal-Ammonia-Solutions" Benjamin Press, New York 1964
- (21) "The solvated electron" Advanc. in Chem. Ser. Nr. 50 Amers. Chem. Soc. 1965
- (22) K. EIBEN + D. SCHULTE-FROHLINDE in Zeits. Phys. Chem. 45, 20 (1965)
- (23) L. M. DORFMAN in "The solvated electron" vgl.(21) p. 36
- (24) E. J. HART in Science 146, 19 (1964)
- (25) E. HAYON + J. WEISS in Proc. Int. Conf. Peacef. Use At. En., 2nd, Geneva, 1958 (1959) vol. 29, p. 80

- (26) J. K. THOMAS + E. J. HART in III. Cong. on Rad. Res. Cort.
1966 Proceed. p. 180
- (27) M. ANBAR + D. MEYERSTEIN in Transact. Farad. Soc. 61, 263
(1965)
- (28) W. G. BURNS + J. A. WINTER in Disc. Farad. Soc. 36, 124 (1964)
- (29) J. H. BAXENDALE in "Pulse Radiolysis" Ed. Ebert. p. 15 (1965)
- (30) J. W. BOAG in Am. J. Röntgenol. Rad. Therapy Nucl. Med. 40,
869 (1963)
- J. JORTNER + J. RABANI in Am. J. Chem. Soc. 83, 4368 (1961)
- J. RABANI + J. JORTNER in J. Phys. Chem. 66, 2078 (1962)
- (31) Z. P. ZAGORSKI + K. SEHESTED in "Pulse Radiolysis" p. 29
- (32) R. LIVINSTON + H. Zeldes in J. Chem. Phys. 4, 1245 (1966)
- (33) R. W. FESSENDEN + R. H. SCHULER in J. Chem. Phys. 39, 2147
(1963)
- (34) SMALLER + REMKO + AVERY in J. Chem. Phys. 48, 5147 (1968)
- (35) K. SCHMIDT in Nature 187, 931 (1960)
- (36) K. SCHMIDT + A. LOTZ in Nature 201, 493 (1964)
- (37) GROBWEINER in J. Phys. Chem. 61, 1089 (1957)
- (38) G. BECK Dissertation Berlin 1968 D83
- (39) G. PORTER "Technique of Org. Chem." vol. III p. 1055 (1963)
- (40) L. M. DORFMAN + M. S. MATHESON in "Progr. in React. Kin."
vol. III (Ed.: PORTER) p. 245 (1965)
- (41) J. P. KEENE in "Pulse Radiolysis" (Ed. Ebert ...) p. 1 (1965)
- (42) J. W. BOAG + G. E. ADAMS + M. EBERT in Transact. Farad. Soc.
61, 492 (1965)
- (43) E. G. NIEMANN in Bmwf - FB K 69-11 (1969)
- (44) "Luminescence of Org. and Inorg. Materials Eds.:
H. L. KALLMANN + G. M. SPRUCH (1962)
- (45) A. O. ALLEN + M. EBERT + K.-U. WILLAMOWSKI in Ann. Rep. Paters.
Lab. 1966 p. 8
- (46) H. FRICKE + E. J. HART in "Radiat. Dosimetry" vol. II 12.
Chem. Dos. Acad. Press 1966
- (47) G. E. ADAMS + J. W. BOAG + B. D. MICHAEL in Proc. Chem. Soc.
411 (1964)
- (48) G. E. ADAMS in Nature 215, 1248 (1967)
- (49) G. E. ADAMS in Chem. Commun. 699 (1967)
- (50) J. H. BAXENDALE + BEVAN + STOTT in Transact. Farad. Soc. 64
p. 2389 (1968)
- (51) "Fast Reactions and Primary Processes in Reaction Kinetics"
Nobel-Symposium Nr. 5 p. 184 (1968)

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	S. 12	Abhängigkeit des Absorptionsspektrums des solvatisierten Elektrons in glasig erstarrten Lösungen von der Lösungssubstanz - Einfluß der Substitution von H durch D und CH_3 -
Abb. 2a	S. 13	Form der Absorptionsspektren des solvatisierten Elektrons in verschiedenen Alkoholen
Abb. 2b	S. 14	Abhängigkeit der optischen Übergangsenergie des solvatisierten Elektrons von der Dielektrizitätskonstanten der Alkohole
Abb. 3	S. 14	Abhängigkeit des G-Wertes der Bestrahlungsprodukte H_2 , H_2O_2 und HCl von der Konzentration der Monochloressigsäure bei $\text{pH} = 1$
Abb. 4	S. 22	Blockschaltbild der von KEENE gebauten Impulsradiolyseapparatur
Abb. 5	S. 23	Grundriß der von KEENE benutzten Impulsradiolyseanlage
Abb. 6	S. 24	Horizontaler Schnitt durch den Teil der KEENE-schen Impulsradiolyseanordnung in Nähe der Zelle
Abb. 7	S. 24	Schematische Zeichnung des gleichen Teiles der Apparatur
Abb. 8	S. 26	Blockschaltbild und schematischer Grundriß des Linearbeschleunigers am Strahlenzentrum Gießen
Abb. 9	S. 28	Schwankungen der Elektronenimpulsgröße durch Änderung der Energiebreite des durchtretenden Elektronenstrahles a) am Ende der zweiten Sektion b) am 90° -Rohr c) am 50° -Rohr
Abb. 10a	S. 29	Elektronendosisverteilung am 90° -Rohr Messung mit Eisensulfat
Abb. 10b	S. 30	Abschätzung der Elektronendosisverteilung durch Schwärzungsmessung an PVC
Abb. 11	S. 31	Ferritkernstromdetektor zur Messung der Elektronenimpulsgröße
Abb. 12	S. 32	Aluminiumstromauffänger
Abb. 13a	S. 32	Sekundärelektronenemissionskammer Meßprinzip

Abb.13b	S. 33	Sekundärelektronenemissionskammer Horizontal- und Vertikalschnitt
Abb.14	S. 34	Eichkurve der SEK
Abb.15	S. 35	Messung mit der SEK, Abgriff des Signals
Abb.16	S. 36	Kombination zweier Detektoren zur Messung des Elektronenimpulsstromes
Abb.17	S. 37	Dosisreduktionsscheibe
Abb.18	S. 38	Bedienungseinschub für Dosismessung, Dosisreduktion und Vakuumkontrolle der SEK
Abb.19	S. 38	Schwärzung eines PVC-Zylinders am 50° -Rohr durch Elektronen nach einem Bleikollimator
Abb.20	S. 39	Quaderförmige Impulsradiolysezellen Halterungen für diese Zellen mit Temperiermöglich- lichkeit
Abb.21	S. 40	Spiralförmige Impulsradiolysezellen, Gehäuse und Halterung für diese Zellen mit Temperiermöglichkeit
Abb.22	S. 41	Relative spektrale Strahlungsdichteverteilung einer Xenonhochdrucklampe
Abb.23a	S. 42	Anordnung der beiden Analysenlichtquellen und Licht- führung bis zur Bestrahlungszelle
Abb.23b	S. 43	Bedienungseinschub für die Analysenlampen
Abb.24	S. 43	Lichtführung bis zu den Monochromatoren Anordnung der zwei Wagen mit der Bestrahlungszelle und den Monochromatoren in der Experimentierhalle
Abb.25a	S. 46	Monochromatorenwagen neben dem 90° -Rohr
Abb.25b	S. 46	Stromprofil eines Elektronenstrahlimpulses am 90° -Rohr
Abb.25c	S. 47	Abschirmung des Monochromatorenwagens im Strahlen- fängerraum des 90° -Rohres
Abb.25d	S. 48	Dosisverteilung in der Nähe des Monochromatoren- wagens bei Bestrahlung am 90° -Rohr
Abb.26	S. 49	Anordnung der beiden Wagen bei einer Bestrahlung am 50° -Rohr
Abb.27	S. 50	Lichtweg auf dem Monochromatorenwagen
Abb.28a	S. 51	Bedienungseinschub für Monochromatoren
Abb.28b	S. 52	Wellenlängeneinstellung für den M4QIII
Abb.28c	S. 52	Spaltbreiteneinstellung für den M4QIII
Abb.28d	S. 53	Wellenlängen- und Spaltbreiteneinstellung für den Gittermonochromator

Abb.29	S. 54	Fotonenfluß durch den Monochromator M4QIII bei verschiedenen Wellenlängen und Bandbreiten und bei Beleuchtung mit einer Xenonhochdrucklampe XBO 450 W
Abb. 30	S. 56	Beschaltung des Fotosekundärelektronenvervielfachers
Abb.31	S. 61	Begrenzung des übertragenen Frequenzbandes
Abb.32	S. 63	Bedienungsplatz für die Impulsradiolyseanlage im Strahlenzentrum Gießen
Abb.33	S. 64	Wasserdestillationsanlage für Impulsradiolyseversuche
Abb.34a	S. 65	Begasungseinsätze für Vorratsgefäße
Abb.34b	S. 66	Bedienungseinschub für Flüssigkeitswechsel
Abb.35	S. 68	Schematischer Aufbau der Temperaturregelung und Temperaturmessung
Abb.36 a-d	S. 70 + 71	Test des Frequenzverhaltens der Verstärker und des Übertragungskabels
Abb.37a	S. 72	Testaufbau zur kurzzeitigen Unterbrechung des Lichtstrahles
Abb.37 b,c,d	S. 73 + 74	Testsignale mit dem Aufbau nach Abbildung 37a
Abb.38a	S. 76	Integrierglied zur Summation der Langzeiteffekte vieler Impulse
Abb.38b	S. 76	Verschwinden des Vollichtsignals an dem Integrierglied der Abb. 38a
Abb.38c	S. 78	Absorption nach einem 100 Hz-Puls
Abb.38a	S. 79	Absorption nach mehreren 25 Hz-Pulsen
Abb.38e	S. 80	Absorption nach einem 6 Hz-Puls
Abb.39a	S. 81	Absorptionsverlauf nach Impulsbestrahlung
Abb.39b	S. 81	Erster schneller Teil der Absorption in Abb. 39a
Abb.40	S. 82	Extinktion von Fe^{+++} -Ionen
Abb.41	S. 84	Absorption in KCNS-Lösung nach Impulsbestrahlung
Abb.42	S. 85	Zur Ermittlung des Absorptionsspektrums von Zwischenprodukten nach Impulsbestrahlung
Abb.43	S. 86	Absorptionsspektrum des Radikals $(\text{CNS})_2^{\bullet-}$
Abb.44 a-d	S. 88 + 89	Absorption in KCNS-Lösung nach Impulsbestrahlung bei verschiedenen Temperaturen
Abb.45	S. 90	Halbwertszeit des Abfalls der Absorption des $(\text{CNS})_2^{\bullet-}$ -Radikals als Funktion der Temperatur

Abb.46	S. 91	Grafische Ermittlung der Halbwertszeit eines Zwischenproduktes
Abb.47	S. 92	Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie
Abb.48	S. 95	Absorptionssignal von hydratisierten Elektronen
Abb.49	S. 96	Absorptionsspektrum von hydratisierten Elektronen

Herrn Professor Dr. Schraub, dem Direktor des Institutes für Biophysik der Justus Liebig-Universität Gießen, der die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gab und deren Durchführung ermöglichte, danke ich für seine Unterstützung. Herrn Dr. M. Ebert, dem Leiter des Radiation Chemistry Department in den Paterson Laboratories am Christie Hospital and Holt Radium Institut in Manchester, und seinen Mitarbeitern bin ich für die überaus freundliche Aufnahme während meines Gastaufenthaltes in Manchester und die Möglichkeit, dort an der Pulsradiolyse-Apparatur von Keene arbeiten zu dürfen, zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Professor Dr. Schneider, dem Leiter der Abteilung Großgeräte am Strahlencentrum Gießen, danke ich für die Unterstützung, die ich von ihm und seiner Abteilung, insbesondere von den Herren Diplom-Physikern Dr. Kneißl, Weng und Kuhl, während der Versuche am Linearbeschleuniger erhielt.

Umfangreiche Teile der Pulsradiolyse-Apparatur wurden unter Leitung von Feinmechanikermeister Schneider in der feinmechanischen Werkstatt des Institutes für Biophysik hergestellt, der ich für eine präzise Ausführung dieser Arbeiten zu Dank verpflichtet bin.

Bei der Vorbereitung und Ausführung der Experimente wurde ich von Fräulein Ebeling und bei der Anfertigung der Fotoarbeiten von Frau Schupp in dankenswerter Weise unterstützt. Meinen Kollegen vom Institut für Biophysik bin ich für häufige Hilfe sehr verbunden.

Lebenslauf

Am 26. Juni 1939 wurde ich als Sohn des Pfarrers Erich Willamowski und seiner Frau Hildegard geb. Triebel in Klaußen im Kreis Lyck in Ostpreußen geboren. Die Grundschule besuchte ich in Leipzig und in Wörlitz bei Magdeburg. Von 1953 bis 1957 besuchte ich die Otto-von-Guericke-Oberschule in Magdeburg und erhielt dort das Reifezeugnis. 1958 legte ich in Gießen eine Ergänzungsprüfung zum Abitur ab und begann mein Studium an der Justus Liebig-Universität in Gießen.

Im Sommersemester 1960 bestand ich in Gießen das Vordiplom in Physik. Anschließend besuchte ich für zwei Semester die Technische Universität Berlin und studierte dort bei Professor Gundlach Hochfrequenztechnik. An der Technischen Universität fertigte ich eine Studienarbeit im Institut für HF-Technik an über einen "Bau eines Rechteckspannungseichengenerators". Meine Diplomarbeit fertigte ich im Institut für Biophysik an der Universität Gießen bei Professor Schraub über "Eine Impulsionisationskammer zur spektrometrischen Registrierung von Alphastrahlern in biologischen Proben" an. Die Diplom-Hauptprüfung in Physik erfolgte in November 1964.

Vom Frühjahr 1965 an bin ich als Wissenschaftlicher Mitarbeiter in Institut für Biophysik tätig. Dort und während eines Studienaufenthaltes in Manchester in Radiation Chemistry Laboratory am Christie Hospital and Holt Radium Institut, wo ich die experimentellen Methoden der Pulsradiolyse studieren konnte, arbeitete ich an der vorliegenden Dissertation.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten Anders, Ankel, Bergmann, Berz, Boerner, von Denffer, Dittmar, Döring, Ehrlich, Ewald, Gaier, Glathe, Hanle, Huckemann, Kockel, Kröhnke, Maruhn, Neumann, Noli, Peyerimhoff, Saur, Scharmann, Schmillen, Schneider, Schraub, Stallmann in Gießen, Ebert und Allen in Manchester und Bock, Gundlach, Hosemann, Moliere, Stranski, Strunz und Stuckenschmidt in Berlin.

